

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARINE ALINE SCHWENGBER

REFORMA A SECO DO METANO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
UTILIZANDO CATALISADORES $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$: UMA ALTERNATIVA PARA O BIOGÁS

PALOTINA

2015

CARINE ALINE SCHWENGBER

REFORMA A SECO DO METANO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
UTILIZANDO CATALISADORES Ni/Al₂O₃: UMA ALTERNATIVA PARA O BIOGÁS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, no Curso de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo José Ferracin

PALOTINA
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S414 Schwengber, Carine Aline
Reforma a seco do metano para produção de hidrogênio
utilizando catalisadores Ni/Al₂O₃: uma alternativa para o biogás.
Orientador, Helton José Alves . - Palotina, PR, 2015.
86p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do
Paraná, Setor Palotina, PR -- Programa de Pós-
Graduação em Bioenergia, 2015.

1. Biogás 2. Catalisador. 3. Níquel. I. Helton José Alves
II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-
Graduação em Bioenergia. III. Título

CDU 620.91



Universidade Federal do Paraná
Setor de Palotina
Programa de Pós-Graduação em
BIOENERGIA



PARECER

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA, Setor Palotina da Universidade Federal do Paraná, após arguir a mestranda **Carine Aline Schwengber** em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado "**REFORMA A SECO DO METANO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO CATALISADORES DE $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$: UMA ALTERNATIVA PARA O BIOGÁS**", é de parecer favorável à aprovação da acadêmica, habilitando-a ao título de *Mestre* em BIOENERGIA, Setor Palotina da Universidade Federal do Paraná.

Prof. Dr. Helton José Alves
Universidade Federal do Paraná - Palotina
Orientador e presidente da banca examinadora

Prof. Dr. Ricardo José Ferracin
Fundação Parque Tecnológico de Itaipú
Co-orientador

Prof.ª. Dr.ª. Nádya Regina Camargo Fernandes Machado
Universidade Estadual de Maringá
Primeira examinadora

Prof. Dr. Rodrigo Sequinel
Universidade Federal do Paraná
Segundo examinador

Palotina, 13 de março de 2015.

Prof. Dr. Helton José Alves
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em BIOENERGIA

Dedico este trabalho à minha mãe Erica e ao meu pai José Pedro (*in memoriam*), que sempre me incentivaram, apoiaram e fizeram de tudo para que sempre estudasse.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus pela vida.

Ao professor Dr. Helton José Alves, pela orientação, apoio, dedicação, oportunidade, incentivo e confiança.

Ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UEM, em especial a professora Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado pela disponibilização da estrutura e apoio na construção do reator.

À oficina mecânica do DEQ, em especial ao Fernando Franco Queiroz, responsável pela construção do reator, pela atenção, paciência e por sempre ajudar na solução dos problemas.

Ao querido Fernando Alves, pela ajuda em todos os momentos, pelos ensinamentos, análises, ajuda em várias etapas e principalmente por tornar-se um grande amigo.

Ao Raphael Menechini pela ajuda e dicas.

Aos meus colegas de trabalho da UFPR, a todos do LabCatProBio em especial ao Rodolfo, Gisele e Edison pela ajuda em diversas etapas do trabalhos, vocês foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Dr. Ricardo Ferracin pelo apoio.

Ao Daniel Gabriel Lopes da empresa Hytron pela doação da alumina

A UFPR-Setor Palotina, pela disponibilização de estrutura, e possibilidade para realização do mestrado.

Ao programa de mestrado em Bioenergia pela oportunidade.

A Fundação Parque Tecnológico de Itaipu pelo apoio financeiro e a concessão de bolsas.

À minha família em especial meus pais José Pedro (*in memoriam*) e Erica Schwengber que sempre se esforçaram para me proporcionar os melhores ensinamentos possíveis. A Carla, Agenor, Isa, André, Marli e Andrey pelo incentivo e momentos de distração

A todos cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho direta ou indiretamente

RESUMO

A reforma a seco (RS) do metano está se tornando um assunto desafiador, atraindo cada vez mais atenção, pois é um processo relevante do ponto de vista ambiental uma vez que consome CH_4 e CO_2 , gases responsáveis pelo efeito estufa, além de produzir o gás H_2 que por sua vez, é o combustível que possui maior poder calorífico. Atualmente, quase 95% da produção mundial de hidrogênio é a partir de matérias-primas à base de combustíveis fósseis, principalmente o gás metano. Neste sentido, o biogás é uma fonte promissora pois é produzido pela decomposição anaeróbia de resíduos vegetais e animais, e é composto tipicamente de 55 a 75% de CH_4 e 25 a 44% de CO_2 , associados a traços de outros gases. Ni suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um dos catalisadores mais utilizados nos processos de reforma do CH_4 . Neste trabalho foram preparados catalisadores 15% Ni/ Al_2O_3 e 30% Ni/ Al_2O_3 , pelo método da impregnação úmida, e caracterizados pelas técnicas: absorção atômica em chama (teor metálico), fisissorção de N_2 , RPT, DRX, DTP- NH_3 , IV e MEV. Para condução dos ensaios reacionais catalíticos, foi construído e instalado um reator contínuo tubular, sendo estudadas as variáveis reacionais: temperatura de reação (600 a 700 °C), velocidade espacial (VHSV de 15 e 45 $\text{L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) e tempo reacional (até 10 h). Nas reações de RS o aumento da temperatura de reação levou a maiores produções de H_2 e conversões de CH_4 e CO_2 , porém evidenciou-se a maior formação de coque. Em geral as melhores conversões foram observadas nas reações conduzidas com o catalisador 15% Ni/ Al_2O_3 . Nas reações variando a velocidade especial, observou-se que o aumento da velocidade espacial (VHSV de 45 $\text{L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ocasionou diminuição nas conversões de CH_4 , indicando que a maior quantidade de catalisador no leito catalítico foi favorável à reação de reforma. Os resultados dos testes conduzidos durante 10 horas de reação, indicaram que não ocorreu perda da atividade catalítica significativa ao longo da reação.

Palavras-chave: reforma a seco, hidrogênio, biogás, catalisador, níquel, alumina.

ABSTRACT

Dry reforming of methane (DR) is becoming a challenging subject, attracting increasingly the attention, because it is an important process from an environmental point of view as it requires CH_4 and CO_2 gases responsible for the greenhouse effect, in addition to producing the H_2 gas which in turn is the fuel that has a higher calorific value. Currently, almost 95% of world hydrogen production is from raw materials based on fossil fuels mainly methane gas. In this sense, the biogas is a promising source because it is produced by the anaerobic decomposition of plant and animal waste, and is typically compound from 55 to 75% CH_4 and 25% to 44% from CO_2 , associated with traces of other gases. The Ni supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts is one of the most used in the CH_4 reform processes. In this work were prepared catalysts 15% Ni/ Al_2O_3 and 30% Ni/ Al_2O_3 , by the method of wet impregnation and characterized by techniques: flame atomic absorption (metal content), N_2 physisorption, RPT, XRD, DTP- NH_3 , IV and SEM. For conducting the catalytic reaction test, was built and installed a tubular continuous reactor, being studied the reaction variables: reaction temperature (600 to 700 °C), space velocity (VHSV at 15 and 45 $\text{h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) and time reaction (up to 10 h). In the reactions of RS the increased reaction temperature led to higher yields of H_2 and CH_4 conversion and CO_2 , but showed increased to coke formation. In general the best conversions were observed in reactions conducted with the catalyst 15% Ni/ Al_2O_3 . In particular reactions varying the space speed, it was observed that increasing space velocity (VHSV 45 $\text{h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) caused a decrease in CH_4 conversion, indicating that the increased amount of catalyst in the catalyst bed was favorable to the reform reaction. The results of tests conducted for 10 hours reaction, indicated that there was no significant loss of catalytic activity during the reaction.

Keywords: dry reforming, hydrogen, biogas, catalyst, nickel, alumina.

LISTA DE FIGURAS

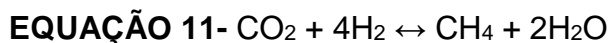
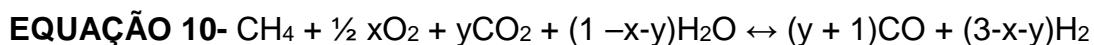
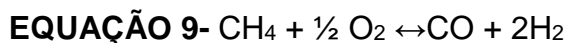
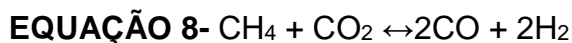
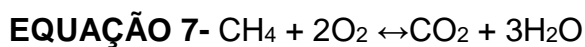
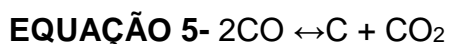
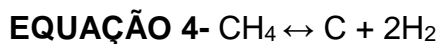
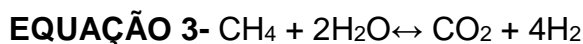
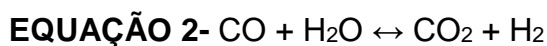
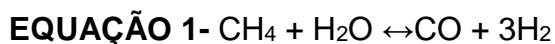
FIGURA 1- CONDOMÍNIO DE AGROENERGIA PARA AGRICULTURA FAMILIAR DA MICROBACIA DO RIO AJURICABA.	21
FIGURA 2- CADEIA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	23
FIGURA 3-FLUXOGRAMA: TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE DIFERENTES BIOMASSAS.....	24
FIGURA 4- MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DO CATALISADOR 5% Ni/Al ₂ O ₃ APÓS CONDIÇÕES REACIONAIS: CH ₄ /CO ₂ = 1, GHSV = 12,000 ml.g ⁻¹ .h ⁻¹ , TEMPO= 300 min.	36
FIGURA 5-DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS DIFERENTES FASES DA ALUMINA.....	40
FIGURA 6- ESQUEMA DO REATOR PARA A REFORMA A SECO.....	47
FIGURA 7- LINHA DE GASES E REGULADORES DE POSTO DO REATOR.	48
FIGURA 8- REATOR CONSTRUÍDO PARA A REFORMA A SECO.	48
FIGURA 9- FOTO DO REATOR EM FORMATO DE “U” ACOPLADO AO REFORMADOR.....	49
FIGURA 10- ESQUEMA DA MONTAGEM DO LEITO REACIONAL.	49
FIGURA 11- FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REACIONAIS.....	52
FIGURA 12- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DA AL ₂ O ₃ NÃO CALCINADA, CATALISADOR 15% NiAl ₂ O ₃ E 30% NiAl ₂ O ₃ CALCINADOS A 800 °C.....	56
FIGURA 13- GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS NA DESSORÇÃO (dV(logD)cm ³ /g) DA AL ₂ O ₃ NÃO CALCINADA, DOS CATALISADORES 15% NiAl ₂ O ₃ E 30% NiAl ₂ O ₃ CALCINADOS A 800 °C.....	57
FIGURA 14- DRX (a) Al ₂ O ₃ NÃO CALCINADA, (b) 15% Ni/Al ₂ O ₃ SEM CALCINAÇÃO, (c) 15% Ni/Al ₂ O ₃ CALCINADO A 800 °C e (d) 30% Ni/Al ₂ O ₃ CALCINADO A 800 °C.....	58
FIGURA 15- PERFIL DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES 15% NiAl ₂ O ₃ E 30% NiAl ₂ O ₃ CALCINADOS A 800 °C.	59
FIGURA 16- PERFIL DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA DA AL ₂ O ₃ NÃO CALCINADA, CATALISADORES 15% NiAl ₂ O ₃ E 30% NiAl ₂ O ₃ CALCINADOS A 800 °C.	61

FIGURA 17- ESPECTROS (a) Al_2O_3 NÃO CALCINADA, (b) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ NÃO CALCINADO, (c) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C e (d) 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C.....	62
FIGURA 18- MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV, (a) Al_2O_3 NÃO CALCINADA, (b) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ NÃO CALCINADO, (c) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C, (d) 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C.....	63
FIGURA 19- FRAÇÃO MOLAR DE PRODUTOS PARA O $\text{VHSV} = 30 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ EM DIFERENTES TEMPERATURAS. (a) CH_4 ; (b) CO_2 (c) CO , E (d) H_2	65
FIGURA 20- FORMAÇÃO DE COQUE NO CATALISADOR 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ APÓS 4 h DE REAÇÃO À 700 °C COM $\text{VHSV} = 30 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	66
FIGURA 21- CONVERSÃO CH_4 E CO_2 NO $\text{VHSV} = 30 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	67
FIGURA 22- FRAÇÃO MOLAR A 650 °C, EM DIFERENTES $\text{VHSV} (\text{L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1})$ (a) CH_4 ; (b) CO_2 (c) CO E (d) H_2	70
FIGURA 23- CONVERSÃO CH_4 E CO_2 A 650 °C EM DIFERENTES $\text{VHSV} (\text{L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1})$	72
FIGURA 24- MONITORAMENTO DAS REAÇÕES POR 10H- CATALISADOR COM 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ E 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, A 650 °C.	73
FIGURA 25- CATALISADOR 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ANTES E APÓS A REAÇÃO.....	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS.	19
TABELA 2- APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO NA INDÚSTRIA.....	22
TABELA 3- PRINCIPAIS REAÇÕES DOS PROCESSOS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE H ₂ , A PARTIR DA REFORMA DO METANO.	25
TABELA 4- RESUMO DE TRABALHOS SOBRE A PRODUÇÃO DE H ₂ UTILIZANDO O METANO OU O BIOGÁS NO PROCESSO DE RS.	32
TABELA 5- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA REFORMA A SECO.	51
TABELA 6- COMPOSIÇÃO CILINDRO PADRÃO.....	53
TABELA 7- FRAÇÃO METÁLICA DE Ni NOS CATALISADORES.....	55
TABELA 8- PROPRIEDADES TEXTURAS DOS CATALISADORES E SUPORTE..	55
TABELA 9- FRAÇÃO MOLAR (%) DO PRODUTO GASOSO OBTIDO SEM CATALISADOR A 650 °C.	64
TABELA 10- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.....	65
TABELA 11- VALORES MÉDIO DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO NO VHSV= 30 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ EM DIFERENTES TEMPERATURAS	68
TABELA 12- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS COM VARIAÇÃO DO VHSV.....	70
TABELA 13- VALORES MÉDIO DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO NA TEMPERATURA DE 650°C COM DIFERENTES VHSV	72

LISTA DE EQUAÇÕES

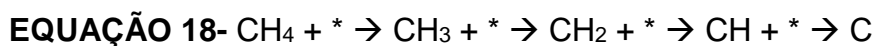
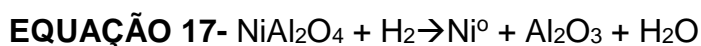


EQUAÇÃO 12-
$$m_{sal} = \frac{\%_{met} m_{sup} MM_{sal}}{MM_{met} (100 - \%_{met})}$$

EQUAÇÃO 13-
$$X_{CH_4} = \frac{v_{O,CH_4} - v_{CH_4}}{v_{O,CH_4}}$$

EQUAÇÃO 14-
$$X_{CO_2} = \frac{v_{O,CO_2} - v_{CO_2}}{v_{O,CO_2}}$$

EQUAÇÃO 15-
$$F_i = \frac{v_i}{\sum_1^n v_i}$$



LISTA DE SIGLAS

IEA- International Energy Agency

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS- Joint Comission of Powder Diffraction File Sets

LISTA DE ABREVIATURAS

BET- Brunauer-Emmett-Teller

BJH- Barret-Joyer-Halenda

DRX- difratometria de raios X

DTP-NH₃- dessorção de amônia a temperatura programada

GHSV - gas hourly space velocity (vazão do gás reagente/volume reator)

IV- espectroscopia na região do infravermelho

JCPDS- Joint Comission of Powder Diffraction File Sets

MEV- microscopia eletrônica de varredura

RA- reforma autotérmica

ROP- reforma oxidativa parcial

RPT- redução em temperatura programada

RS- reforma a seco

RSO- reforma a seco oxidativa

RV- reforma com vapor d'água

VHSV- weight hourly space velocity (vazão/massa de catalisador)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 BIOGÁS	18
3.2 HIDROGÊNIO	21
3.3 PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO METANO	24
3.3.1 REFORMA DO METANO COM VAPOR DE ÁGUA (RV)	25
3.3.2 OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO (ROP)	26
3.3.3 REFORMA AUTOTÉRMICA (RA)	27
3.3.4 REFORMA A SECO (RS)	28
3.4 CATALISADORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE REFORMA	33
3.4.1 FORMAÇÃO DE COQUE	34
3.4.2 FASE ATIVA- NÍQUEL	37
3.4.3 SUPORTE- ALUMINA	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 PREPARO DOS CATALISADORES Ni/Al ₂ O ₃	42
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	43
4.2.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR METÁLICO	43
4.2.2 FISISSORÇÃO DE N ₂	43
4.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	44
4.2.4 ANÁLISE DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)	44
4.2.5 DESSORÇÃO DE AMÔNIA A TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH ₃)	45
4.2.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	46
4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	46
4.3 CONSTRUÇÃO DE REATOR PARA REFORMA A SECO	46
4.4 TESTES CATALÍTICOS	48
4.4.1 PREPARO DO REATOR	48

4.4.2 ATIVAÇÃO DO CATALISADOR	50
4.4.3 ENSAIOS REACIONAIS	50
4.4.4 COLETA DOS GASES	52
4.5 ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 TEOR METÁLICO	55
5.2 PROPRIEDADES TEXTURAIS	55
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	57
5.4 ANÁLISE DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)	58
5.5 DESSORÇÃO DE AMÔNIA A TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH ₃)	60
5.6 EPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	62
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	63
5.8 ENSAIOS CATALÍTICOS	64
5.8.1 ENSAIOS SEM CATALISADOR	64
5.8.2 ENSAIOS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA	64
5.8.3 ENSAIOS COM VARIAÇÃO DO VHSV	69
5.8.4 ENSAIOS PARA AVALIAR A ESTABILIDADE DO CATALISADOR	73
5.9 CATALISADORES APÓS ENSAIOS CATALÍTICOS	74
6 CONCLUSÃO	75
SUGESTÕES	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o ambiente e a busca por fontes alternativas de energia propiciou o desenvolvimento de tecnologias que visam o desenvolvimento econômico aliado à minimização de impactos ambientais. Uma fonte ideal de energia é que seja barata, limpa, renovável e sustentável na natureza. Uma dessas fontes promissoras de energia é o biogás produzido pela decomposição anaeróbia de resíduos vegetais e animais, que é composto tipicamente de 55- 75% de metano (CH_4) e 25 - 44% de dióxido de carbono (CO_2), associados a traços de outros gases como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3), hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e vapor de água (H_2O).

O biogás apresenta grande versatilidade como fonte primária de energia renovável, pois: i) sua energia química pode ser convertida em energia mecânica por processos de combustão controlada em motores estacionários, que por sua vez movem geradores e estes promovem a conversão direta em energia elétrica; ii) pode ser utilizado para a co-geração de energia térmica; iii) pode ser queimado para a geração de energia térmica em caldeiras; iv) pode ser aplicado como combustível em motores automotivos (SALOMON; LORA, 2009), dentre outros.

Mesmo apresentando diversos tipos de aplicações, novas alternativas para o biogás precisam ser estrategicamente exploradas para consolidar sua importância e potencial na geração de energia. O enriquecimento em CH_4 agrega valor ao produto e justifica o seu uso em processos “mais nobres”. Uma possibilidade promissora é a obtenção de H_2 a partir do biogás (BERKETIDOU; GOULA, 2012). Atualmente, aproximadamente 95% do hidrogênio é produzido a partir de matérias-primas à base de combustíveis fósseis como o gás natural (ADHIKARI *et al.*, 2008; AVASTHIA *et al.*, 2013).

A utilização de fontes fósseis como principal recurso energético acarreta na geração de resíduos e emissão de poluentes, como os gases do efeito estufa. Buscando suprir tais necessidades, fontes alternativas de energia, consideradas limpas, tem atraído a atenção de pesquisadores por todo o mundo. A utilização de células a combustíveis, que utiliza principalmente hidrogênio, atende a tais quesitos, pois além de elevada eficiência energética, produz apenas vapor d'água como produto da reação (BHUTTO *et al.*, 2011).

Do ponto de vista de produção, o hidrogênio pode ser obtido por diferentes métodos, tais como: a eletrólise da água (WANG *et al.*, 2014), processos termoquímicos, gaseificação, (LOPES; GONZALEZ, 2008) e processos biológicos (GOMES *et al.*, 2014).

Várias tecnologias de produção de hidrogênio utilizando o metano na via termoquímica estão disponíveis e, são estudadas como os processos de reforma, que incluem reforma com vapor d'água, autotérmica, oxidação parcial e reforma a seco.

O processo de reforma de metano com CO_2 é um processo relevante do ponto de vista ambiental, uma vez que o CO_2 um dos responsáveis pelo efeito estufa pode ser convertido juntamente com o CH_4 em H_2 e CO (ALMEIDA, 2012). Desta forma, há uma demanda pelo desenvolvimento ou pela adequação das tecnologias disponíveis para a conversão do metano em produtos mais nobres, implicando no desenvolvimento de catalisadores mais ativos, e tecnologias de produção.

Metais nobres como Rh, Ru, Pd, Ir e Pt e metais não nobres como Fe, Co e Ni apresentam atividade e seletividade quando aplicados nos processos de reforma (GONÇALVES *et al.*, 2005). Os catalisadores baseados em níquel, e particularmente níquel impregnado em alumina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), tem sido reconhecidos como os mais efetivos nas reações de reforma de metano, devido ao seu baixo custo e alta atividade (BERROCAL, 2009).

Considerando esses aspectos, neste trabalho foram estudados catalisadores com diferentes teores de Ni impregnados no suporte Al_2O_3 . Construído e instalado um reator para reforma a seco do metano com CO_2 e avaliado variações de condições reacionais, visando o biogás como uma fonte alternativa para produção de hidrogênio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a reforma do metano na presença de dióxido de carbono utilizando catalisadores Ni/Al₂O₃, visando a produção de hidrogênio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir e instalar um reator para reforma a seco do metano;
- Preparar e caracterizar os catalisadores Ni/Al₂O₃ pelo método de impregnação úmida;
- Avaliar o efeito do teor de Ni sobre desempenho dos catalisadores Ni/Al₂O₃;
- Avaliar a influência das variáveis reacionais (temperatura, velocidade espacial e tempo reacional) sobre a produção de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOGÁS

Os processos de fermentação anaeróbia que produzem metano, sempre foram utilizados pelo homem para o tratamento dos esgotos (fossas sépticas), que serviam tanto para tratar os esgotos domésticos de pequenas comunidades, quanto os resíduos da indústria agroalimentar ou agropecuária. Com o passar dos tempos estes sistemas simplificados de tratamento evoluíram e passaram a ser utilizados os chamados digestores, para efetuar a estabilização das lamas resultantes da sedimentação primária e do tratamento biológico aeróbio dos esgotos. O principal processo que ocorre nos digestores é a biodigestão anaeróbia (MOURA, 2012).

O processo de biodigestão anaeróbia ocorre pela degradação, transformação ou decomposição da biomassa, é um processo biológico no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio, promove a transformação de compostos orgânicos complexos em produtos mais simples como metano e gás carbônico (Cremonez *et al.*, 2013),

Segundo Oliveira (2005); Deublein; Steinhäuser (2011); Karagiannidis (2012) e Cremonez *et al.* (2013), a biodigestão ocorre em quatro etapas: i) hidrólise, onde ocorre a liberação pelas bactérias de enzimas, e a quebra das cadeias carbônicas de proteínas, lipídios e carboidratos para compostos mais simples como aminoácidos, açúcares, glicerol e ácidos graxos; ii) acidogênese, os produtos gerados no processo de hidrólise são convertidos em ácido acético, dióxido de carbono, ácidos graxos, dentre outros compostos e são absorvidos pelas células das bactérias fermentativas; iii) acetanogênese ocorre a transformação de ácidos graxos em ácido acético, liberando H_2 e CO_2 . Nesta etapa, têm-se os substratos para a produção do metano; e iv) metanogênese, onde as bactérias acetotróficas produzem metano pela conversão do ácido acético e as bactérias hidrogenotróficas produzem metano a partir da conversão de H_2 e CO_2 .

Vários fatores podem influenciar nestas sequências metabólicas, dentre eles temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), concentrações de sólidos e composição do substrato (YU *et al.*, 2014). Outro fator é o consórcio de microrganismos presentes

ou inoculados no substrato (FATHYA *et al.*, 2014). A fermentação anaeróbia de resíduos é aceita como alternativa de tratamento de residual orgânico, sendo que, minimiza as emissões de metano para a atmosfera, proporciona um pré- tratamento dos resíduos, obtendo basicamente como produtos o biogás e biofertilizantes (XIE *et al.*, 2011).

O biogás pode ser utilizado para geração de energia térmica, mecânica ou elétrica, podendo ser usado em motores de combustão interna ou veículos com motores adaptados (SOUZA; SILVEIRA, 2009; NAIK *et al.*, 2010).

A composição do biogás depende de vários parâmetros, dentre eles, o tipo de digestor e o substrato a digerir. O biogás é composto majoritariamente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), associados a traços de outros gases como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), amônia (NH_3), hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e vapor de água (H_2O). A composição química, típica do biogás, pode ser encontrada na TABELA 1 (ALVES *et al.*, 2013; MOURA, 2012).

TABELA 1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS.

Composto	Teor
CH_4	55-70 (vol%)
CO_2	30-45 (vol%)
H_2S	500-4000 (ppm)
NH_3	100-800 (ppm)
H_2	< 1 (vol%)
N_2	< 1 (vol%)
O_2	< 1 (vol%)
H_2O	< 1 (vol%)

FONTE: ALVES *et al.* (2013).

O biogás pode ser disposto em três situações distintas: i) *in natura*, apresentando 55-70% de CH_4 , 30-45% de CO_2 e 500-4000 ppm de H_2S (estando o último presente quando são utilizados dejetos animais como matéria prima para o processo de biodigestão anaeróbia, normalmente empregado na produção do biogás); ii) parcialmente tratado para remoção do H_2S (sendo possível utilizar métodos físico-químicos de absorção ou adsorção, e processos biológicos para retirar este composto corrosivo); iii) purificado para enriquecimento em “biometano” (93-96% de CH_4 , 4-7% de CO_2 e < 20 ppm de H_2S) (LAU *et al.*, 2011; OHKUBO *et al.*, 2010).

Existem duas situações possíveis para o aproveitamento do biogás: a queima direta (aquecedores, fogões, caldeiras, etc.); e a conversão de biogás em eletricidade. Isto significa que o biogás permite a produção de energia elétrica e térmica. Assim, os sistemas que produzem o biogás, podem tornar a exploração pecuária auto-suficiente em termos energéticos, e contribuir para a redução de problemas de poluição de efluentes. Os efluentes obtidos são normalmente tratados em sistemas de lagoas, sendo depois utilizados em terrenos agrícolas ou lançados em linhas de água (MOURA, 2012).

O metano, principal componente do biogás, é um gás incolor, inodoro, com alto poder calorífico. Não produz fuligem e seu índice de poluição atmosférico é inferior ao do butano, presente no gás de cozinha (WALKER, 2009).

Um dos principais exemplos da geração e aproveitamento do biogás é o projeto concebido em 2009 pela Usina Hidrelétrica Itaipu Binacional e outros parceiros, que visa ser referência para a agroecologia na agricultura familiar e desenvolver critérios para sustentabilidade econômica, ambiental, social e energética. O Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar da Microbacia do Rio Ajuricaba está localizado no Oeste do Estado do Paraná (FIGURA 1), realiza o aproveitamento dos dejetos de animais (suínos e bovinos). Trata sanitariamente 16.000 toneladas/ano de dejetos de animais (suínos e bovinos), produzindo 319.000 m³/ano de biogás. O projeto contempla a instalação de 34 biodigestores e 22 km de gasodutos ligados a uma microcentral termelétrica, que garante renda aos produtores rurais com a produção de energia térmica, elétrica, além de biofertilizantes (ITAIPÚ BINACIONAL, 2013).

Para o aumento da concentração de CH₄ e a eliminação de H₂S existente no produto, existe uma Unidade de Tratamento de Biogás, que permite a filtração do biogás, obtendo um produto com até 95% de CH₄ e cerca de 4% de CO₂. Esse biogás, na qualidade de biometano, é aplicado no moto-gerador, para conversão em energia elétrica e trata-se de uma experiência de aplicação de biometano, de alto poder calorífico (COIMBRA-ARAÚJO *et al.*, 2014). Nesse contexto, o Oeste do Paraná desponta como uma importante e promissora região com potencialidade para gerar uma quantidade significativa de biogás visando usos energéticos como a produção de hidrogênio (ITAIPÚ BINACIONAL, 2013).

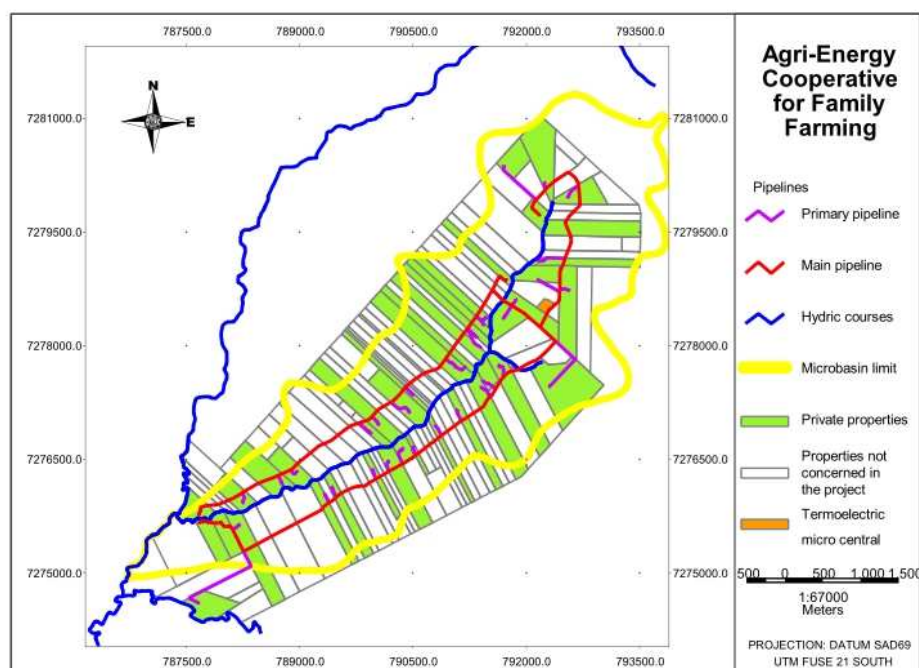


FIGURA 1- CONDOMÍNIO DE AGROENERGIA PARA AGRICULTURA FAMILIAR DA MICROBACIA DO RIO AJURICABA.
FONTE: ITAIPÚ BINACIONAL (2013).

3.2 HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento químico mais leve, possuindo um único próton, um elétron e nenhum nêutron em sua forma estável mais comum (CRUZ, 2010). É o mais simples e o mais comum elemento do universo (SOUZA, 2009). Geralmente apresenta-se em sua forma molecular, formando o gás diatômico (H_2). Contém um alto valor energético e também não polui, pois em sua queima ocorre liberação de água e energia. O H_2 possui uma grande capacidade energética, detendo a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outra substância conhecida (121.000 kJ/kg). Por estas razões o H_2 é considerado o vetor energético do futuro (BERNARDES, 2009; BROWN, 2005).

O objetivo futuro, é, que o hidrogênio possa gerar energia para residências, comércios, indústrias e transporte. As suas principais vantagens são: apresentar uma densidade mássica superior a muitos outros combustíveis, não ser tóxico, produzir uma quantidade significativamente menor de poluentes atmosféricos que os combustíveis fósseis, e ser obtido por uma fonte renovável podendo ser produzido

pela geração “*on site*” (LOPES; GONZALEZ, 2008). Também tem um papel importante na indústria, sendo aplicado em diversos segmentos como insumo químico ou como energético. As aplicações mais comuns do hidrogênio estão indicadas na TABELA 2.

TABELA 2- APLICAÇÕES DO HIDROGÊNIO NA INDÚSTRIA.

Segmento	Aplicação
Refino de Petróleo	Remoção de enxofre de combustíveis (dessulfurização) e hidrocrackeamento
Processos Químico	Fabricação de amônia, metanol, cloro e soda cáustica
Indústria Farmacêutica	Fabricação de Sorbitol, utilizado em cosméticos, vitaminas, surfactantes e adesivos
Indústria Alimentícia	Utilizado na hidrogenação de óleos e no aumento da saturação de gorduras
Processos Metalúrgicos	Agente redutor de minérios metálicos
Indústria Eletrônica	Utilizado no processo de fabricação de semicondutores
Geração de Energia	Utilizado como fonte de energia térmica em queimadores ou como insumo de células a combustível

FONTE: CRUZ (2010).

Dentre as perspectivas futuras de uso do hidrogênio a mais promissora está relacionada à sua utilização em células a combustível. O desenvolvimento dessa tecnologia associada à sua viabilização econômica possibilita sua utilização em automóveis, ônibus, barcos, geradores e outros equipamentos sem a emissão de gases do efeito estufa.

São vários os suprimentos disponíveis para a produção de hidrogênio, entretanto atualmente, quase 95% da produção mundial de hidrogênio é a partir de matérias-primas à base de combustíveis fósseis principalmente o gás metano (aproximadamente 48%) (AVASTHIA *et al.*, 2013; ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2008). Do ponto de vista ambiental, os efeitos benéficos da utilização do hidrogênio como fonte energética de uso geral está intimamente ligado às emissões produzidas durante a sua produção. Sendo importante estudar e melhorar o processo de produção a partir de matérias-primas renováveis. Na FIGURA 2 é possível observar um fluxograma da produção de hidrogênio com as principais fontes e processos.

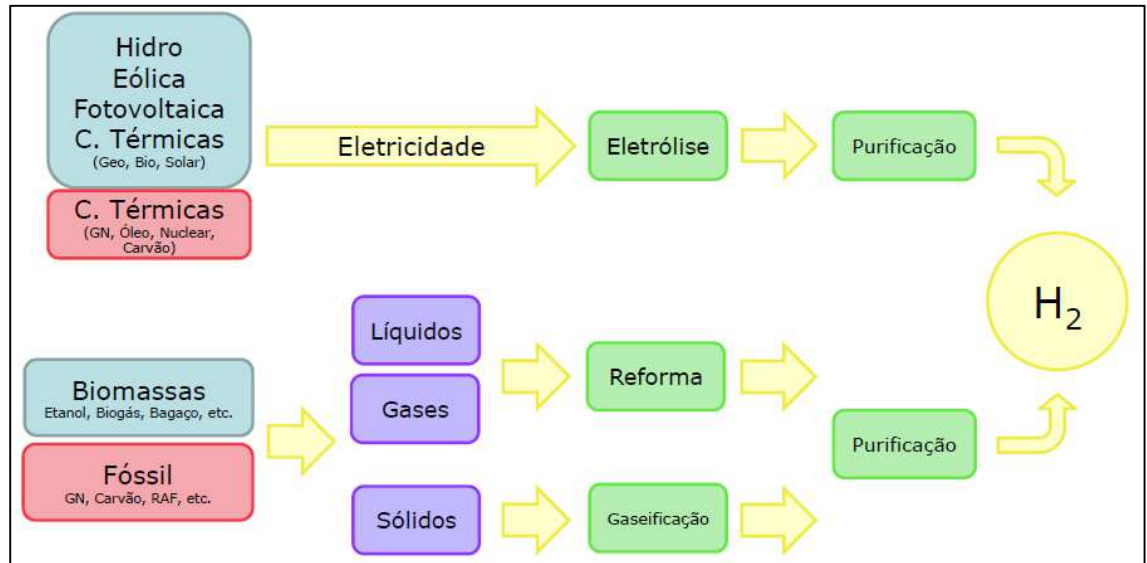


FIGURA 2- CADEIA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.
FONTE: LOPES (2013).

O crescimento mundial nos últimos anos causou um aumento na demanda de hidrogênio. De acordo com a International Energy Agency (IEA) (2014), o hidrogênio passou de 1,8% do fornecimento de energia mundial em 1973 para 2,4% em 2012.

Do ponto de vista de produção, o hidrogênio pode ser obtido por diferentes métodos, tais como: a eletrólise da água (WANG *et al.*, 2014), processos termoquímicos (LOPES; GONZALEZ, 2008), biológicos (GOMES *et al.*, 2014), conversão fotoquímica, gaseificação de biomassa e de resíduos, entre outros. A produção a partir de fontes renováveis é vantajosa, pois, muitas estão geograficamente disponíveis em larga escala, como a biomassa oriunda de plantações agrícolas, resíduos agroindustriais, resíduos sólidos entre outros. Na FIGURA 3 é possível observar um fluxograma com os principais processos a partir da biomassa.

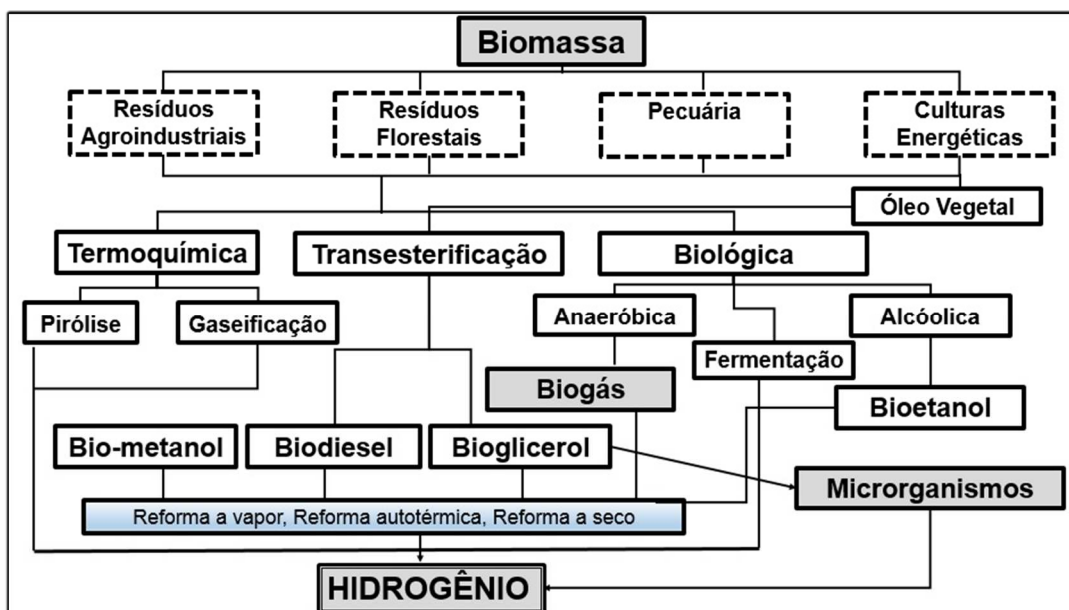


FIGURA 3-FLUXOGRAMA: TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE DIFERENTES BIOMASSAS.

Dentre os possíveis processos, a produção biológica pode ser uma alternativa favorável, por envolver menor gasto energético e ser realizado em temperatura e pressão ambientes. Quando os reatores biológicos são alimentados com matérias primas renováveis, como águas residuárias, por exemplo, o hidrogênio torna-se uma alternativa energética ainda mais promissora (GOMES *et al.*, 2014; CARMINATO; ZAIAT, 2014).

A eletrólise da água para produção de hidrogênio apresenta muitas vantagens como a alta pureza do H_2 produzido e a ausência de resíduos gerados durante o processo. Entretanto, a eletrólise da água só é usada em casos especiais que necessitam de hidrogênio, com elevado grau de pureza, não se tornando ainda uma fonte alternativa viável economicamente para substituição dos hidrocarbonetos. A rota mais utilizada para produção de H_2 é a termoquímica, sendo a reforma de CH_4 com vapor de água a mais comum (WANG *et al.*, 2014).

3.3 PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO METANO

As principais técnicas empregadas para obtenção de H_2 em larga escala promovem a reforma de hidrocarbonetos leves, principalmente do metano. No entanto, várias destas rotas produzem gás de síntese (CO e H_2). A obtenção de H_2 de

alta pureza a partir do gás de síntese é um processo de custo relativamente elevado, uma vez que o CO precisa ser removido, sendo oportunas, portanto, tecnologias que possibilitem a obtenção de uma maior razão H_2/CO e/ou que permitam a remoção do CO envolvendo processos eficientes de baixo custo (ALVES *et al.*, 2013).

Os processos de reforma do metano mais comuns para produção de hidrogênio são denominados: “reforma com vapor d’água (RV)”, “reforma oxidativa parcial (ROP)”, “reforma autotérmica (RA)”, “reforma a seco (RS)” e “reforma a seco oxidativa (RSO)”. As principais reações dos processos de reforma estão dispostas na TABELA 3 e serão discutidas nos itens a seguir.

TABELA 3- PRINCIPAIS REAÇÕES DOS PROCESSOS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE H_2 , A PARTIR DA REFORMA DO METANO.

Eq.	Tipo da reação	Entalpia de reação ΔH_{298} (kJ/mol)	Nome da reação
1	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206,0	Reforma de metano com vapor d’água
2	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,0	Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)
3	$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$	+165,0	Global + shift
4	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	+75,0	Decomposição do metano
5	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172,00	Boudouard
6	$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	-131,00	Redução do CO
7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 3H_2O$	-802,00	Combustão
8	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	+247,00	Reforma a seco
9	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-38,00	Oxidação Parcial
10	$CH_4 + \frac{1}{2} xO_2 + yCO_2 + (1 - x - y)H_2O \leftrightarrow (y + 1)CO + (3 - x - y)H_2$	~ 0	Reforma autotérmica
11	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	+165,0	Metanação

3.3.1 REFORMA DO METANO COM VAPOR DE ÁGUA (RV)

A RV é a tecnologia mais empregada mundialmente para a produção de H_2 a partir do metano, na qual o vapor de água reage com o metano, na presença de um catalisador, produzindo gás de síntese com uma razão molar H_2/CO em torno de 3:1. Trata-se de um processo altamente endotérmico sendo favorecida por baixas pressões e altas temperaturas de reação (entre 650-850 °C), para obtenção de rendimentos em H_2 de 60 a 70% (BERROCAL, 2009).

A reação de RV do metano (EQUAÇÃO 1) ocorre juntamente à reação de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift*) (EQUAÇÃO 2), que quando somadas, resultam na reação representada pela EQUAÇÃO 3. Na tentativa de eliminar o CO, a reação de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift*), comumente conhecida como “reação de Shift” é a mais empregada, sendo necessárias temperaturas na faixa de 300 a 450 °C e de catalisadores à base de Fe, Cu, Mo ou ligas Fe-Pd (dentre outros), para que a mesma ocorra, o que viabiliza a produção de uma quantidade adicional de H₂ (ALVES *et al.*, 2013).

Apesar de a RV ser a rota mais empregada industrialmente, esta possui a desvantagem de apresentar grandes gastos energéticos, pois trata-se de um conjunto de reações globalmente endotérmico. As severas condições exigidas promovem reações paralelas de formação de carbono (reação de decomposição do metano, reação de Boudouard ou de desproporcionamento e reação de redução do CO, respectivamente, EQUAÇÕES 4, 5 e 6, favorecendo a desativação do catalisador pelo acúmulo de coque na superfície (KARIMIPOURFARD *et al.*, 2014).

O principal catalisador utilizado em escala industrial no processo de RV contém de 12 à 20% de níquel suportado em um material refratário como a gama e alfa alumina contendo promotores, como potássio ou cálcio, que ajudam a diminuir a deposição de coque (BERROCAL, 2009).

3.3.2 OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO (OPM)

A oxidação parcial pode ocorrer por dois mecanismos: indireto, que consiste na combustão do metano (EQUAÇÃO 7) seguida da reforma do metano com CO₂ (EQUAÇÃO 8) e da reforma a vapor (EQUAÇÃO 1), e o direto onde o metano reage diretamente com o O₂, gerando os produtos da oxidação parcial (EQUAÇÃO 9) (ALMEIDA, 2012).

A OPM é uma alternativa para produzir H₂ com redução dos custos energéticos, uma vez que a reação envolvida é moderadamente exotérmica, contrapondo-se à RV que é altamente endotérmica. Neste tipo de reação, o metano é parcialmente oxidado a CO e H₂, à pressão atmosférica, sendo necessárias temperaturas entre 700-900 °C para assegurar a completa conversão (razão H₂/CO próxima de 2) e reduzir a

formação de fuligem. Entretanto, um pequeno decréscimo na seletividade para CO faz com que o metano reaja com o oxigênio formando CO_2 (EQUAÇÃO 7), levando à sua combustão completa, o que resulta em um grande aumento da temperatura da reação, podendo ocasionar a formação de *hot-spots* (pontos quentes) no leito do reator e de coque na superfície do catalisador (DANTAS *et al.*, 2012; OMATA *et al.*, 2012).

3.3.3 REFORMA AUTOTÉRMICA (RA)

No processo de RA ocorre a RV e a OPM, ou seja, o metano é alimentado com vapor de água e oxigênio resultando na soma das reações descritas pelas EQUAÇÕES 3, 9 e 7 (SOUZA; SCHMAL, 2005). As temperaturas normais de operação são altas, aproximadamente de 1000 a 1200 °C (BERROCAL, 2009). A RA também ocorre na presença de CO_2 , sendo representada pela EQUAÇÃO 10 (SOUZA; SCHMAL, 2005; DANTAS *et al.*, 2012).

O termo autotérmico é utilizado pois neste processo são realizadas reações exotérmicas e endotérmicas. Nelas, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos. Isto constitui uma grande vantagem deste processo em comparação aos outros, uma vez que, nos reatores convencionais há a utilização de combustão externa de outros combustíveis para a geração de calor (VASCONCELOS, 2007).

As vantagens da RA estão relacionadas a rapidez com que o reator pode ser interrompido e reiniciado, e a capacidade de produzir maiores quantidades de H_2 com menor consumo de O_2 quando comparada à OPM isolada, uma vez que a razão H_2/CO no gás de síntese produzido pode ser facilmente ajustada através da relação $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na alimentação do reator, fazendo com que haja um direcionamento para a síntese do produto desejado. Adicionalmente, a combinação dessas reações pode melhorar o controle de temperatura no reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador. A principal desvantagem deste processo, é que necessita de O_2 e as experiências em nível industrial ainda são limitadas (ALVES *et al.*, 2013).

3.3.4 REFORMA A SECO (RS)

A RS do metano ou reforma do metano com dióxido de carbono está se tornando um assunto desafiador, atraindo cada vez mais atenção devido ao seu impacto industrial e ambiental positivo, pois ambos os reagentes são gases de efeito estufa. A combinação dos reagentes pela reforma produz o gás de síntese (H_2 e CO), que é usado para sintetizar produtos químicos industriais, tais como metanol e éter dimetílico, ou reações de Fischer-Tropsch (processo químico para produção de hidrocarbonetos líquidos como gasolina, querosene, e lubrificantes a partir do petróleo); e produz H_2 que pode ser utilizado em células a combustíveis por exemplo (ABDOLLAHIFAR; HAGHIGHI; BABALUO, 2014; ALIPOUR *et al.*, 2014; AL-FATESH *et al.*, 2011).

A RS ocorre quando o CH_4 reage com o CO_2 produzindo CO e H_2 (EQUAÇÃO 8). Esse processo é endotérmico exigindo altas temperaturas, e consequentemente, um elevado consumo de energia e baixas pressões. Em geral, a RS ocorre em temperaturas que variam entre 600 e 900 °C, utilizando razão molar CH_4/CO_2 entre 1 e 1,5, obtendo rendimentos de H_2 em torno de 50% (LAU *et al.*, 2011).

A reação principal (EQUAÇÃO 8) pode ser acompanhada por reações paralelas como as que modificam o equilíbrio de conversão do CO_2 em CH_4 : metanação (EQUAÇÃO 11), deslocamento gás-água inversa (EQUAÇÃO 2), decomposição de monóxido de carbono através da reação de Boudouard (EQUAÇÃO 5) e pela reação indesejada de decomposição do metano (EQUAÇÃO 4) (BEREKETIDOU; GOULA, 2012; KOLBITSCH; PFEIFER, 2008).

Se a reação de decomposição do metano (EQUAÇÃO 4) for mais rápida do que a taxa de remoção de carbono, haverá sérios problemas quanto a formação de coque, com consequente desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo coque formado. A reação de decomposição do monóxido de carbono (EQUAÇÃO 5) é favorecida por baixas temperaturas e, em conjunto com a reação de decomposição do metano, pode ser geradora de carbono (ALVES *et al.*, 2013).

Um dos maiores problemas no processo de RS é a formação de coque, a análise termodinâmica para a RS do metano prediz um potencial elevado para a sua formação, já que a reação carbono-vapor d'água não ocorre como na RV (EQUAÇÃO 2 inversa). O carbono depositado pode cobrir o centro ativo do catalisador e

consequentemente provocar sua desativação e levar a obstrução do reator. Para minimizar a formação de coque, é necessário adequar as condições do processo como temperatura, vazão, tipo do catalisador, dentre outros (ABDOLLAHIFAR *et al.*, 2014; ALIPOUR *et al.*, 2014).

Um grande empenho tem sido empregado na busca por catalisadores que evitem a desativação pelo depósito de carbono e ao mesmo tempo sejam estáveis termicamente, mantendo a seletividade na produção de H_2 (ELTEJAEI *et al.*, 2012).

Mais de dez tipos de metais individuais e um grande número de ligas têm sido relatados e estudados nas reações de RS. Dentre eles destacam-se o Ni e Co, devido a sua elevada reatividade, disponibilidade e preço mais baixo em comparação com os metais mais nobres. Os catalisadores a base de níquel são os mais utilizados na reforma a seco do metano, no entanto, são favoráveis à deposição de carbono e a sinterização. Devido a isso, estudos tem focado na melhoria da atividade e estabilidade do níquel nos seguintes aspectos: mudando a natureza do suporte, método de preparo do catalisador, pré-tratamentos, adicionando promotores de metal ou de óxido que influenciam a basicidade e acidez, a dispersão de Ni, e/ou o interação de suporte de metal (BERROCAL, 2009; MEZALIRA, 2007; ALIPOUR *et al.*, 2014; AL-FATESH *et al.*, 2011).

Abdollahifar *et al.* (2014), preparam o nanocatalisador 10% Ni/Al₂O₃-MgO para RS do metano, utilizando um reator tubular de fluxo contínuo em formato de U. As condições reacionais foram: razão molar CH₄/CO₂= 1, temperaturas de 500 a 800 °C, vazão de alimentação GHSV = 24 L.g⁻¹h⁻¹. A redução do catalisador foi realizada com fluxo de 30 cm³ de hidrogênio por 1 h a 700 °C para remover possíveis impurezas e reduzir o óxido de níquel para Ni metálico. Nos testes catalíticos, para o nanocatalisador Ni/Al₂O₃-MgO a conversão de CO₂ foi de 10% mais elevada do que a de CH₄, consequência da reação de Water-Gas-Shift inversa (EQUAÇÃO 2 inversa) que pode proceder simultaneamente com a reforma. Observaram que a razão H₂/CO aumentou com o aumento da temperatura e os resultados demonstraram que a altas temperaturas a conversão de CO₂ e proporções de H₂/CO estavam perto do equilíbrio termodinâmico.

Rahemi *et al.* (2013), avaliaram o efeito do tratamento com plasma no nanocatalisador Co/Ni/Al₂O₃ na RS do metano, o teste foi realizado a pressão atmosférica em um reator de quartzo em formato de U, razão molar CH₄/CO₂= 1, com taxa de alimentação de 40 mL.min⁻¹ e velocidade espacial horária de gás (GHSV) de

24 L.g⁻¹.h⁻¹, a temperaturas de 550 °C a 850 °C. Os catalisadores foram reduzidos a 700 °C sob uma corrente de hidrogênio com fluxo de 30 mL.min⁻¹ durante 1 h. Os resultados mostraram que as conversões de CH₄ e CO₂ aumentaram com o aumento da temperatura, devido ao fato da reação (EQUAÇÃO 8) ser endotérmica e ser favorecida a temperaturas mais elevadas. A amostra tratada com plasma mostrou maior rendimento e maior conversão em todas as temperatura investigadas e também maior resistência à formação de coque em comparação com a amostra não tratada.

Al-Fatesh *et al.* (2011), sintetizaram catalisadores de Ni suportados em γ -Al₂O₃ com adição de promotores Ca, Ce e Zr pelo método de impregnação, para testes de desempenho catalítico na RS do metano. As reações foram conduzidas em um microreator com razão CO₂/CH₄ =1, F/W= 2,6 L.g⁻¹.h⁻¹, temperaturas de reação de 500 a 850 °C a pressão atmosférica. Nos resultados verificou-se que os catalisadores 3% Ni/Al₂O₃ promovido com 0,15 de Ce e 0,05% de Ca apresentou melhor desempenho e resultou em menor formação de coque. As maiores conversões de CH₄ e CO₂ foram de 94,1% e 98,3% em 850 °C, respectivamente. Os rendimentos de H₂ das reações ficaram em torno de 90%. Evidenciaram que a presença de pequenas quantidades de Ca no catalisador influencia positivamente na estabilidade e na diminuição da formação de C, no entanto a reação de decomposição do metano e a deposição de coque é favorecida com teores mais elevados de Ca. As temperaturas de 800 e 850 °C apresentaram menor formação de coque e melhor estabilidade.

Al-Fatesh *et al.* (2014) realizaram um estudo de RS do metano com catalisadores 5% Ni/Al₂O₃ com temperatura de calcinação de 500 e 700 °C. Os testes foram conduzidos com razão CH₄/CO₂/N₂ de 5:5:1 e fluxo de 60 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹ nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C, resultando na conversão de CH₄ em 18, 46 e 80% e CO₂ em 18, 51 e 81% respectivamente para o catalisador 5% Ni/Al₂O₃ calcinado a 500 °C, e na de CH₄ em 10, 42 e 80% e CO₂ em 16, 49 e 86% respectivamente para o catalisador 5% Ni/Al₂O₃ calcinado a 700 °C indicando que com o aumento da temperatura de reação aumentou a conversão de CH₄ e CO₂ e a temperatura de calcinação não apresentou resultados expressivos na atividade catalítica. A melhor proporção H₂/CO foi obtida na temperatura de 700 °C para ambos os catalisadores apresentando uma razão média de 0,95.

Gonçalves *et al.* (2005), prepararam catalisadores 8% Ni/Al₂O₃, 8% Ni/SiO₂, pelo método sol-gel. Os testes catalíticos foram realizados em um micro reator na temperatura de 800 °C com pressão atmosférica, 12 h de reação e razão molar de

alimentação de $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 6$. Para ambos os catalisadores as frações molares se mantiveram constantes após 200 min de reação, após este período a fração molar obtida para o CO_2 permaneceu em torno de 50%, a do CO por volta de 40%, a de hidrogênio em torno de 15% enquanto que a fração de metano manteve-se em 5%. A conversão de CO_2 permaneceu em torno de 40% para o catalisador 8% Ni/ Al_2O_3 e 43% para o catalisador 8% Ni/ SiO_2 . A conversão de metano, após 150 min de reação, foi de aproximadamente 78% independente do catalisador utilizado. Elevados valores de conversão de metano eram esperados devido ao grande excesso de CO_2 presente na alimentação.

Fouskas *et al.* (2014), investigaram o efeito da introdução de 0,6, 2,4, 5,6 e 12,3% de boro no catalisador 10% Ni/ Al_2O_3 , o desempenho catalítico foi avaliado em reator de leito fixo a pressão atmosférica por 24 h na temperatura de 700 °C, na proporção de alimentação de CH_4 e CO_2 de 50% cada e vazão GHSV de 30 $\text{g.L}^{-1}\text{h}^{-1}$. Para todos os catalisadores a conversão de CH_4 foi abaixo de 55%, CO_2 inferior a 65%, e a razão H_2/CO apresentou-se inferior a 1. Os resultados demonstraram que a formação de carbono pode ser controlado pela adição de boro.

Ocsachoque *et al.* (2011), prepararam catalisadores bimetálicos contendo 0,5% de Rh e 5% de Ni por impregnação na úmida no suporte CeO_2 , Al_2O_3 . Os testes catalíticos foram realizado em um reator de leito fixo a pressão atmosférica, em temperaturas entre 650 e 750 °C. Utilizaram as razões de alimentação de CH_4/CO_2 de 0,5 e 1,2. Quando as relações de CH_4/CO_2 são maiores do que 1, o metano encontra-se em excesso favorecendo a decomposição do metano (EQUAÇÃO 4) e o carbono pode ser depositado sobre a superfície do catalisador desativando a fase ativa. Sob estas condições de alimentação, a amostra bimetálica (RhNi/CeAl) apresentou uma diminuição da atividade (10,6%) durante o ensaio catalítico de 15 h e o catalisador monometálico (Ni/CeAl) mostrou uma desativação mais elevada (26%) nas primeiras 4 h de reação. Aumentando a temperatura de reação para 750 °C, na mesma proporção de alimentação molar, o comportamento foi semelhante, embora a desativação seja de menor grau.

Alves *et al.* (2013), fizeram um levantamento teórico do biogás na rota do hidrogênio, na TABELA 4 é possível observar alguns resultados de trabalhos de RS do metano com reatores de leito fixo.

TABELA 4- RESUMO DE TRABALHOS SOBRE A PRODUÇÃO DE H₂ UTILIZANDO O METANO OU O BIOGÁS NO PROCESSO DE RS.

Temperatura (°C)	CH ₄ :CO ₂	Catalisador	H ₂ /CO	Conversão CH ₄ (%)	Referência
860	1,5:1,0	Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	1,3	90	BEREKETIDOU; GOULA (2012)
750	1,5:1,0	Rh-NiLa/γ-Al ₂ O ₃	0,9	70	LUCRÉDIO; ASSAF; ASSAF, (2012)
700	1,0:1,0	La/Hidrotalcita	0,6	67	SERRANO-LOTINA <i>et al</i> 2012
700	1,0:1,0	Ni/CeZrO ₂ -MgAl ₂ O ₄	1,2	85	ELTEJAEI <i>et. al</i> (2012)

FONTE: ADAPTADO ALVES *et al.*, (2013)

O biogás para produção de hidrogênio no processo de RS é vantajoso pois está relacionado a conversão de dois gases de efeito estufa, o metano e o dióxido de carbono, em H₂ e CO (BEHROOZSARAND; POUR, 2014).

Do ponto de vista industrial, a reforma a seco do biogás, assim como do metano, também poderá satisfazer a exigência de muitos processos de síntese de compostos oxigenados e de hidrocarbonetos líquidos (síntese de Fischer-Tropsch), sendo uma rota eficiente para a produção do gás de síntese, proporcionando uma razão H₂/CO próxima de 1 (ELTEJAEI *et al.*, 2012).

Na literatura são encontrados poucos trabalhos que reportam a produção de H₂ utilizando o biogás proveniente do processo de biodigestão da biomassa residual. Dessa forma, essa rota de produção de H₂, de grande potencial e aplicabilidade, ainda necessita de esforços significativos relacionados à diminuição da susceptibilidade do catalisador à formação de coque e à purificação do biogás. A produção de H₂ a partir de fontes renováveis como o biogás contribui significativamente para a redução nas emissões dos gases de efeito estufa, o que evidencia a importância de futuros estudos.

De acordo com o levantamento bibliográfico não foi encontrado nenhum trabalho que abordasse o estudo das variáveis: temperatura, velocidade espacial, e porcentagem da fase ativa sobre o desempenho do catalisador Ni/Al₂O₃ e sobre o rendimento em H₂ na RS do biogás.

3.4 CATALISADORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE REFORMA

Os catalisadores são fundamentais nas reações de reforma para produção de hidrogênio, com a finalidade de diminuir a energia de ativação, favorecendo a cinética da reação química. Para que a reação ocorra de modo mais produtivo e econômico os catalisadores empregados nos processos de reforma devem superar os seguintes desafios: possuir alta atividade; estabilidade; ser resistente ao envenenamento por enxofre; gerar a menor quantidade de coque; ser resistente a sinterização (LOGLI, 2008); não devem facilitar as reações paralelas indesejáveis, tais como a metanação (EQUAÇÃO 11 e EQUAÇÃO 1 inversa) (DAVDA *et al.*, 2005).

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases metálicas altamente dispersas e ativas na superfície. O tamanho das partículas do metal e sua localização no suporte (superfície externa ou interior de poros) afetam as propriedades e a performance do catalisador, sendo que um aumento da dispersão metálica com decréscimo do tamanho da partícula geralmente resulta em maior atividade catalítica (MEZALIRA, 2007).

Para o desenvolvimento de um catalisador é necessário a escolha da fase ativa e do suporte a ser utilizado, com base nas propriedades desejadas, custo e facilidade de preparo. Os metais do grupo VIII são os mais comumente empregados no processos de reforma como fase ativa, devido à capacidade que possuem de quebra das ligações interatômicas, por possuírem pares de elétrons disponíveis intrinsecamente (MEZALIRA, 2011; VICENTE *et al.*, 2014).

A principal função do suporte é a manutenção da área específica do componente ativo, além de desempenhar um papel importante promovendo uma maior estabilidade térmica, podendo evitar processos de sinterização e formação de coque. A escolha do suporte deve levar em conta vários fatores incluindo: neutralidade, possuir elevada área superficial específica, porosidade, estrutura, e boa interação metal-suporte. O suporte precisa ainda apresentar uma morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, bem como favoreça a remoção dos produtos formados (MEZALIRA, 2011; VICENTE *et al.*, 2014).

A perda de atividade ao longo da vida útil do catalisador pode ser provocado por uma adsorção química forte de impurezas sobre os centros ativos do catalisador, incrustação ou deposição de material não reativo sobre sua superfície, obstruindo o acesso ao interior da estrutura porosa, processo este, denominado envenenamento (MEZALIRA, 2007; LOGLI, 2008).

Outro problema que pode ocorrer é a sinterização, o que leva a uma diminuição significativa da área específica e ativa do catalisador, tanto por conta da aglomeração de cristais e crescimento das partículas de metal depositadas sobre o suporte, quanto pela diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior das partículas de um catalisador. A sinterização ocorre geralmente em temperaturas acima de 500 °C. Como os processos de reforma são conduzidos a temperaturas mais elevadas, isso se torna um problema a ser levado em consideração (ALMEIDA, 2012). Estudos realizados com catalisadores suportados em óxido de magnésio para a produção de gás de síntese, mostraram que a alta temperatura de calcinação do catalisador, ocorreu fortes interações metal-suporte conferindo estabilidade do metal no processo de sinterização (TOMISHIGE *et al.*, 1999).

3.4.1 FORMAÇÃO DE COQUE

A formação de carbono (coque) é um problema significativo nos processos de reforma para produção de hidrogênio, pois provoca a desativação dos catalisadores. Muitos estudos e vários métodos têm sido propostos para evitar a formação de carbono durante o processo de reforma, o que inclui variações nas condições de operação dos reatores, temperatura, pressão, desenvolvimento de novos catalisadores, e outros promotores inibitórios (WANG *et al.*, 2010).

A deposição de carbono elementar é um processo resultante da reação de desproporcionamento de monóxido de carbono, enquanto o coque é resultado da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos, podendo ser constituído por hidrocarbonetos de elevado peso molecular ou até formações gráficas (ALMEIDA, 2011).

Por coque entende-se o conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas

dependendo do modo como são obtidas, sendo que estes depósitos podem ter origem catalítica ou pirolítica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Há casos em que se podem depositar nos catalisadores várias formas de carbono, como ocorre no processo de RS, onde se observa o aparecimento de carbono catalítico e pirolítico. O carbono catalítico resulta da ação catalítica de certas superfícies, como as metálicas e as que possuem certos centros ativos ácidos, como os catalisadores de craqueamento. Já o pirolítico provem de materiais cuja formação não é catalisada, o que incluem fuligem e alcatrões (compostos aromáticos de elevado peso molecular) que aparecem na fase gasosa em consequência de reações em cadeia de radicais livres e que se podem acumular sobre qualquer substrato, o que originará eventualmente carbono de superfície, cuja estrutura é mais orientada que a fuligem (VASCONCELOS, 2006; ALMEIDA, 2011).

O coque pode originar-se de diversas fontes, é resultante de reações em fase gasosas que passam por carbonos intermediários que se condensam na superfície, particularmente em presença de hidrocarbonetos mais leves (ALMEIDA, 2011). A análise de oxidação à temperatura programada permite o estudo da desativação do catalisador e a determinação do intervalo de temperatura em que ocorre a oxidação do coque na superfície do mesmo (VASCONCELOS, 2006).

Outro método em que é possível a visualização da formação de carbono na superfície do catalisador é por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Alipour *et al.* (2014), mostraram em seu trabalho uma imagem (FIGURA 4) da formação de carbono filamentoso depositado sobre a superfície do catalisador 5% Ni/Al₂O₃ após reação catalítica.

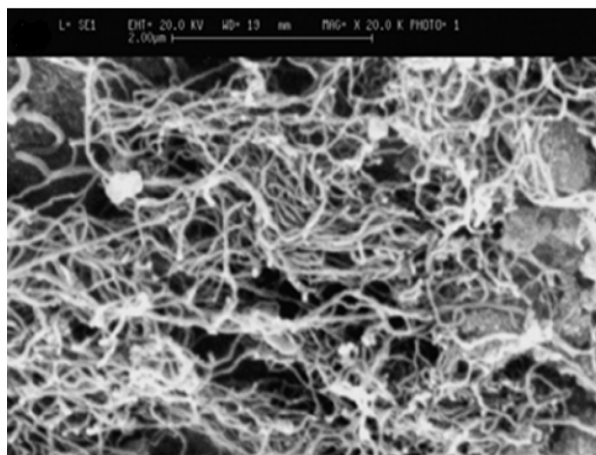


FIGURA 4- MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DO CATALISADOR 5% Ni/Al₂O₃ APÓS CONDIÇÕES REACIONAIS: CH₄/CO₂ = 1, GHSV = 12,000 ml.g⁻¹.h⁻¹, TEMPO= 300 min.
FONTE: ALIPOUR *et al.* (2014).

Son *et al.* (2014) avaliaram a formação de coque nos catalisadores: 6Ni/γ-Al₂O₃, 3Co3Ni/γ-Al₂O₃, e 3Mg3Co3Ni/γ-Al₂O₃ na RS do metano. O catalisador com 6% de níquel apresentou maior conversão inicial de CH₄ e CO₂, mas foi rapidamente desativado e ocorreu uma queda de pressão no leito, indicando que ocorreu a formação de coque causando um bloqueio do reator. O catalisador 3Co3Ni também foi ligeiramente desativado ao longo da reação. Já o catalisador 3Mg3Co3Ni apresentou conversão de CH₄ e CO₂ superiores a 95% durante 200 h de reação indicando que a adição do promotor MgO teve um efeito benéfico sobre a inibição de coque.

Arbag *et al.* (2010), utilizaram o catalisador Ni-Rh incorporado a MCM-41 no processo de reforma a seco do metano onde a formação de coque ocorreu após 4 horas de reação, embora não tenha causado desativação rápida do catalisador, tornando o processo favorável. Resultados promissores foram encontrados com utilização de carvão ativado e Ni-γAl₂O₃ como catalisadores, por apresentarem efeitos sinérgicos, inicialmente observados na RS do metano. Este sinergismo leva a uma maior atividade e seletividade além de propiciar maior estabilidade quanto às perdas da área superficial (BERMÚDEZ *et al.*, 2011; FIDALGO *et al.*, 2010).

Fidalgo *et al.* (2010), investigaram a reforma a seco do metano (800°C) com a aplicação catalítica isoladamente de carvão ativado FY5 e Ni/Al₂O₃, em seguida outra reação ocorreu com a mistura de ambos em diferentes concentrações. O catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou melhor atividade em relação à aplicação individual de FY5.

García-Vargas *et al.* (2015), estudaram a combinação dos processos de reforma com vapor d'água, a seco e oxidação parcial para a reforma do metano, onde as principais vantagens da união dos processos é a baixa quantidade de coque gerado devido a presença de oxidantes como a H_2O e o O_2 , a possibilidade de modificar a proporção molar H_2/CO e diminuir os gastos energéticos na reação. Os catalisadores preparados com uma razão molar Mg/Ni superior a um resultaram em catalisadores com tamanho de partícula menor e apresentaram uma menor formação de coque.

3.4.2 FASE ATIVA- NÍQUEL

Para o desenvolvimento de um catalisador, a primeira etapa a ser estudada e desenvolvida é a escolha da fase ativa a ser empregada. Catalisadores metálicos são os mais utilizados em reações envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos. A ordem de atividade dos metais em reações de reforma costuma ser: Metais Nobres $>Ni > Co > W \cong Cr >> Fe$. A utilização de catalisadores a base de metais não-nobres, como Ni, se torna atraente em função da disponibilidade e custo acessível desse metal, sendo ele um catalisador de metanação (MEZALIRA, 2011).

O Ni é o metal mais frequente na RS metano. No entanto, os catalisadores a base de Ni podem sofrer a desativação devido à deposição de carbono e/ou sinterização. Os suportes Al_2O_3 e SiO_2 tem sido amplamente investigados para a RS do metano, diferentes preparos do catalisador, pré-tratamentos, adição de precursores ou adição de promotores são estudados para melhoria da atividade e estabilidade dos catalisadores a base de Ni (ALIPOUR *et al.*, 2014; BEROLCAL, 2009; MEZALIRA, 2007; AL-FATESH *et al.*, 2011).

Maia *et al.* (2007), verificaram que a utilização de cobre/níquel suportado em alumina possui elevada atividade na reforma do etanol com vapor de água. O aumento no teor de níquel de 5 para 15 % proporcionou a redução de todos subprodutos com ligação C-C, como o eteno proveniente da desidratação nos sítios ácidos da alumina, a compostos com um carbono. Entretanto, o rendimento a H_2 não foi elevado (somente 45% para o catalisador 15%Ni). Através dos resultados dos testes catalíticos pode-se observar que quando o teor de níquel sobre os catalisadores é de 15% em massa, a ordem de impregnação dos metais parece não afetar a composição final dos produtos.

O aumento do teor de níquel de 5 para 15% em todos os catalisadores, não é um fator essencial na melhora do rendimento em H_2 , entretanto este aumento levou a uma maior seletividade para CO_2 , devido à reação shift ou à reação de Boudouard.

Özkan *et al.* (2011), avaliaram a carga de Ni em 3, 6 e 10% suportados em carvão ativado na conversão de bioetanol a hidrogênio e concluíram que o aumento da conversão de etanol é progressivo com a carga da fase ativa, alcançando 100 % de conversão para o catalisador de 10%Ni/C a 320 °C.

Al-Fatesh *et al.* (2011) prepararam catalisadores de 3%Ni/ γ - Al_2O_3 com os promotores Ce, Ca, e Zr, para a RS do metano. A temperatura de calcinação utilizada pelos autores foi de 900 °C, visto que a maior temperatura de reação foi de 850 °C. O catalisador sem a adição de promotores (3%Ni/ γ - Al_2O_3) apresentou conversões de CH_4 de 73,7% e CO_2 de 80%. O catalisador 3%Ni/ γ - Al_2O_3 promovido com 0,15% Ce + 0,05% Ca, apresentou os melhores resultados de atividade e estabilidade. A conversões de CH_4 e CO_2 foram de 94,1% e 98,3% em 850 °C. Concluíram que as conversões aumentaram com um aumento na temperatura de reação.

Zanoteli *et al.* (2014), avaliaram o desempenho de catalisadores de Ni suportados em cinza de casca de arroz, na RS do metano, utilizaram teores de 0,9; 4,5; 10,5; 15 e 19% de Ni, e observaram que o aumento subsequente do teor de níquel causou um progressivo decréscimo nos valores de dispersão. Assim, o catalisador com teor de níquel intermediário de 4,5% apresentou a maior medida de dispersão. Os maiores valores para H_2/CO são encontrados para o catalisador com teor de níquel igual a 4,5% de maior medida de dispersão (13%). Os valores de H_2/CO para este catalisador correspondente às temperaturas 500, 600 e 700 °C são respectivamente iguais a 1,58; 1,69 e 1,51. O catalisador com 19% apresentou a menor medida de dispersão (2,8%) e seu rendimento em CO superou o de hidrogênio, ocasionando H_2/CO menor que um, o que provavelmente ocorreu devido a um possível consumo de H_2 no processo, como resultado da ocorrência simultânea da reação inversa de deslocamento da água.

Jabbour *et al.* (2015), prepararam catalisadores com 5% em peso de Ni em dois tipos distintos de terras diatomáceas naturais (AW2 e MN3) e compararam com o catalisador com 5% de Ni em sílica comercial (Aerosil SiO_2). Os resultados de conversão em comparação com a referência de Ni/ SiO_2 foram cerca de 10-30% inferior nos catalisadores suportados em diatomáceas. Concluíram que o MN3 é um

suporte de baixo custo promissor para a RS, mas sugere a sua otimização pela adição de promotores para evitar a formação de excesso de água na reação.

3.4.3 SUPORTE- ALUMINA

Os suportes dos catalisadores possuem diversas funções, porém a mais importante é a manutenção da área específica do componente ativo, além de apresentar morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa (MEZALIRA, 2011). As características do suporte, como acidez, área específica, diâmetro de poros, composição, cristalinidade, além de suas interações com o metal, influenciam a rota de uma reação catalítica (HE *et al.*, 2012). Além de oferecer resistência mecânica, térmica, dispersão de fases ativas, diferentes suportes apresentam influência na atividade catalítica em determinadas reações (FURTADO *et al.*, 2009).

O óxido de alumínio (Al_2O_3), é amplamente usado em catálise, é um dos suportes mais utilizados nos processos de reforma, pois apresenta boa resistência mecânica, elevada área superficial e química e proporciona uma boa dispersão de metais (IRIONDO *et al.*, 2012, DOU *et al.*, 2009).

Existe uma grande variedade de óxidos de alumínio que se encontram bem caracterizados, com uma ampla faixa de áreas superficiais específicas ($0,5\text{--}600\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), tamanho e distribuição de poros e acidez. O tipo de alumina obtida depende da natureza do hidratado de partida. A fórmula geral do hidrato de alumina é: $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}_x$, na qual x é o grau de hidratação. As características da alumina dependem de uma série de fatores, como: forma cristalina, impurezas e microestrutura (BERROCAL, 2009; CARRE, 2006).

Os estudos já realizados indicam a existência de sete fases cristalográficas principais, que são: alfa, gama, delta, eta, theta, kappa e chi, dependendo do precursor e da temperatura na qual o tratamento térmico é realizado (CARRE, 2006). Na FIGURA 5 (MONTEIRO, 2005) são apresentados os difratogramas de raios X, das aluminas de transição.

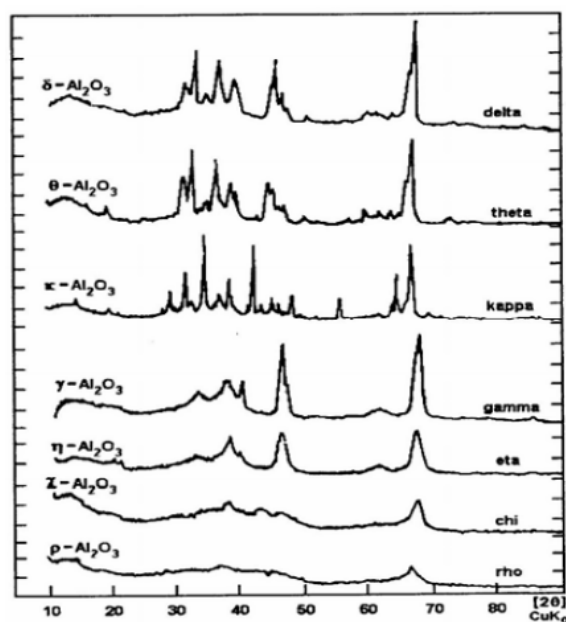


FIGURA 5-DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS DIFERENTES FASES DA ALUMINA.
FONTE: MONTEIRO (2005).

As duas formas cristalinas mais comuns destes óxidos são as denominadas α - Al_2O_3 ou corundum e a γ - Al_2O_3 . A primeira pode ser preparada aquecendo-se $\text{Al}(\text{OH})_3$, em temperatura de aproximadamente de 1200 °C. Já a γ - Al_2O_3 também é obtida pela desidratação do $\text{Al}(\text{OH})_3$, em temperatura de aproximadamente 450 °C, possuindo uma estrutura de espinélio defeituosa (BERROCAL, 2009).

Dentre as aluminas a γ - Al_2O_3 é destacada em muitos estudos (ABDOLLAHIFAR *et al.*, 2014; AL-FATESH; *et al.*, 2011; AL-FATESH *et al.*, 2014), devido sua aplicação principalmente como suporte catalítico ou como fase ativa. O uso da γ - Al_2O_3 como suporte é possível por apresentar propriedades como estabilidade térmica e elevada área específica, o que promove a alta dispersão de fases ativas (CARRIER *et al.*, 2007). Sua estabilidade térmica, que é muito maior do que a de outros suportes, como por exemplo a sílica, o óxido de magnésio e o óxido de titânio (NASCIMENTO, 2005).

Na superfície das partículas de alumina normalmente são encontrados grupos hidroxilas. No caso dos óxidos, o que normalmente se observa é a adsorção química e/ou física de grande quantidade de água quando exposto à atmosfera (SOUZA, 2003). Mesmo após tratamento térmico a temperaturas elevadas (em torno de 400 °C) e sob vácuo, tais grupos podem ser detectados por meio de técnicas apropriadas, como a espectroscopia no infravermelho.

A formação dos grupos hidroxilas na superfície da alumina resulta na presença de sítios ácidos e básicos neste material, que muitas vezes é um dos atrativos para aplicações em catálise (DALMASCHIO, 2008).

Berrocal (2009), estudou catalisadores de Ni associados, ou não, ao rutênio suportados em óxidos de alumínio e zircônio, destinados a RV de metano. Foram sintetizados catalisadores monometálicos de Ni (15 %) e bimetálicos de Ni (15 %) e rutênio (razão molar Ru/Ni = 0,1), por impregnação em óxidos de alumínio e/ou zircônio. A conversão aumentou com aumento da temperatura em todos os catalisadores. O catalisador com o teor mais alto de zircônio conduziu aos valores mais baixos de conversão, o que pode estar associado com a área superficial específica baixa, uma dispersão mais baixa e, conseqüentemente uma menor quantidade de sítios ativos na superfície. Concluiu que a composição do suporte afeta o rendimento de hidrogênio de diferentes maneiras. Para todos os catalisadores a calcinação foi a 750 °C, e a temperatura reacional variou de 400 a 750 °C.

A temperatura de calcinação influencia diretamente na forma cristalina da alumina e na estrutura do catalisador (BERROCAL, 2009; DALMASCHIO, 2008; CARRIER *et al.*, 2007). Analisando vários trabalhos, percebe-se que a temperatura de calcinação do catalisador sempre é superior ou igual a temperatura reacional. Abdollahifar *et al.* (2014), realizaram a calcinação do catalisador a 800 °C e a máxima temperatura de reação de 800 °C. Al-Fatesh *et al.* (2011) calcinaram os catalisadores a 900 °C, e a maior temperatura de reação foi de 850 °C. Valentini *et al.* (2003), também estudaram o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ porém com a adição do promotor CeO₂, a máxima temperatura reacional foi de 625 °C e a calcinação do catalisador foi realizada a 650 °C.

Xu *et al.* (2001), estudaram os efeitos da temperatura de calcinação, na estrutura do catalisador à base de Ni na RS do metano. Evidenciaram que o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ calcinado a 900 °C foi mais resistente ao coque do que o mesmo catalisador calcinado a 600 °C, fato este justificado pela maior interação e maior “fixação” dos íons de níquel no suporte a temperaturas de calcinação mais elevadas.

Embora os catalisadores Ni/Al₂O₃ sejam muito conhecidos, poucos estudos foram encontrados frente a seu comportamento sobre algumas variáveis reacionais na RS do biogás.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DOS CATALISADORES Ni/Al₂O₃

Para o preparo do catalisador Ni/Al₂O₃ foi utilizado nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂6H₂O] (Sigma-Aldrich) como fonte de níquel e como suporte, utilizada Al₂O₃ fornecida pela empresa Hytron®, que atua na construção de reformadores. Para determinação da quantidade de Ni necessário para impregnação utilizou-se a EQUAÇÃO 12 (MEZALIRA, 2011).

$$m_{sal} = \frac{\%_{met} m_{sup} MM_{sal}}{MM_{met} (100 - \%_{met})} \quad \text{EQUAÇÃO 12}$$

Onde:

%_{met}= porcentagem do metal;

m_{sal}= massa do sal metálico (g);

m_{sup}= massa do suporte (g);

MM_{sal}= massa molecular do sal metálico (g.mol⁻¹);

MM_{met}= massa molecular do metal (g.mol⁻¹)

Após a determinação das quantidades que seriam utilizadas no preparo dos catalisadores 15% Ni/Al₂O₃ e 30% Ni/Al₂O₃, a alumina foi peneirada em peneira de malha de 0,05 mm e o passante seco em estufa a 110 °C por 24 h.

Preparadas as soluções de nitrato de níquel, adicionou-se 20 mL em 4 g de Al₂O₃, em um balão no rotaevaporador. A solução foi mantida sob agitação de 80 rpm a 60 °C por 30 min e em seguida acionado o sistema de vácuo e elevada a temperatura para 90 °C para evaporar a água. O catalisador foi seco em estufa a 110 °C por 24 h, passado novamente em malha de 0,05 mm e levado para calcinação para obtenção da γ-Al₂O₃.

A calcinação até 800 °C foi realizada utilizando as seguintes condições: taxa de aquecimento de 3,0 °C/min até 200 °C por 60 min, 3,0 °C/min até 500 °C por 60 min e 5 °C/min até 800 °C por 4 h.

O mesmo procedimento foi realizado para ambos os catalisador: 15% Ni/Al₂O₃ e 30% Ni/Al₂O₃.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR METÁLICO

Para determinar a real concentração de metal presente nos catalisadores após a calcinação foi utilizado o procedimento que inclui: digestão ácida (abertura das amostras), quantificação por absorção atômica em chama e comparação com padrão de níquel.

A abertura das amostras, consistiu-se em adicionar 0,5 mL de água régia (HNO_3 e HCl na proporção 1:3 (v/v)) e 3 mL de ácido fluorídrico a um recipiente de teflon contendo 0,200 g de amostra e levar a uma chapa de aquecimento. Após o volume reduzir significativamente e a amostra se solubilizar, a mesma foi removida da chapa de aquecimento e esperou-se esfriar. Adicionou-se então 10 mL de água deionizada, 5 mL de H_3BO_3 (4%) e 1 mL de HCl concentrado (fumegante) e levou-se novamente para a chapa de aquecimento até apresentar um aspecto límpido. A solução foi resfriada e transferida para um balão de 100 mL, completando o volume. As concentrações (porcentagem) dos íons metálicos foram então determinadas nestas soluções das amostras solubilizadas por absorção atômica em chama (Spectra AA, Modelo 50B Varian).

4.2.2 FISISSORÇÃO DE N_2

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada com a finalidade de calcular a área superficial, o tamanho médio dos poros e o volume dos poros. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome. As amostras foram submetidas a um pré tratamento a 200 °C por 4 h sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . A técnica permitiu identificar o tipo de estrutura porosa predominante nos catalisadores obtidos (microporosa, mesoporosa

ou macroporosa). Para determinação da área superficial específica foi utilizado o método BET (Brunauer-Emmett-Teller), o volume e diâmetro de poros foram determinados pelo método de adsorção BJH (Barret-Joyer-Halenda).

4.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A análise qualitativa das fases cristalinas presentes nos materiais foi realizada por difratometria de raios X. As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando as amostras na forma de pó e as leituras efetuadas no intervalo de 2θ entre 5° e 70° , com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando-se a 40 kV, 30 mA e varredura contínua a $1,5^\circ/\text{min}$. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados do JCPDS (Joint Commission of Powder Diffraction File Sets).

4.2.4 ANÁLISE DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

Essa técnica permite uma medida quantitativa do cálculo de hidrogênio consumido para reduzir o catalisador (fase metálica) dos óxidos dos metais sobre os suportes a uma corrente diluída de H_2 , a uma taxa de aquecimento constante (MEZALIRA, 2011). A técnica é aplicada para dar indicação da natureza dos precursores e calcular o grau de redução do metal sobre o suporte. As diferentes espécies químicas redutíveis presentes na superfície do catalisador foram caracterizadas por reação entre os óxidos dos metais e uma mistura de 5% de H_2/Ar .

A quantidade de hidrogênio, em função da temperatura, representado graficamente por picos, corresponde a um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura máxima de consumo de H_2 . A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H_2 consumido na redução da espécie em questão (FIUZA JUNIOR, 2012). Com isso torna-se possível verificar o número de espécies oxidadas formadas anteriormente.

Para a análise foi utilizado um equipamento construído no DEQ/UEM. A amostra correspondente a no mínimo 5 mg da fase ativa foi pesada em um reator de quartzo e submetida a fluxo de mistura Ar-H₂ com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C. As medições de vazão, tensão e temperatura foram coletas a cada minuto por 98 min. A partir destes dados, foi possível calcular a fração de metal reduzida e avaliar a interação do metal com o suporte. O gás efluente foi quantificado (em consumo de H₂) por um medidor de condutividade térmica. A redução metálica foi calculada através do número de mols de H₂ consumidos divididos pelo número de mols de metal contidos na amostra.

4.2.5 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH₃)

A técnica de dessorção com temperatura programada permite uma caracterização superficial de catalisadores e serve para determinar qualitativa e quantitativamente as moléculas adsorvidas irreversivelmente sobre uma superfície sólida. A DTP de amônia tem por finalidade avaliar a interação e a força de adsorção entre a molécula e a superfície do catalisador, permite medir as propriedades ácidas do material analisado (SCHMAL, 2011). Fornece informações sobre a força e a distribuição dos sítios ácidos ativos do composto. A amônia é utilizada pois é uma molécula pequena, reage com os sítios de Brønsted e de Lewis sem se decompor e apresenta forte basicidade (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments no laboratório de catálise do DEQ/UEM, com detector de condutividade térmica, onde cerca de 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a temperatura de 300 °C, com fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL.min⁻¹, por 60 min. Em seguida realizou-se a redução do catalisador *in situ* e após, adsorção de amônia a 100 °C. Após a adsorção foi realizada a dessorção numa taxa de 10 °C.min⁻¹ até 700 °C. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de DTP geradas pelas medidas cromatográficas, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

4.2.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 400 e 4000 cm^{-1} com 32 scans por análise em um espectrofotômetro Shimadzu com transformada de Fourier e a partir da análise do material em pastilhas contendo uma mistura de KBr 1% (m/m). Os espectros obtidos revelam bandas correspondentes às vibrações das ligações químicas existentes na rede do material, podendo evidenciar a natureza de diversos grupos funcionais presentes.

4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o intuito de determinar a morfologia e o tamanho médio das partículas. Nesta análise foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440. As amostras, em forma de pó, foram espalhadas sobre o porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face. Sendo as amostras posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (“sputtering”). As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo BSE (backscattering) com 4 detectores de elétrons retroespalhados.

4.3 CONSTRUÇÃO DE REATOR PARA REFORMA A SECO

Com auxílio do DEQ/UEM foi definido o *layout* do reator de reforma a seco. Foram adquiridas todas as peças e o reator foi construído na oficina mecânica do Departamento. O esquema do *layout* do reator pode ser observado na FIGURA 6.

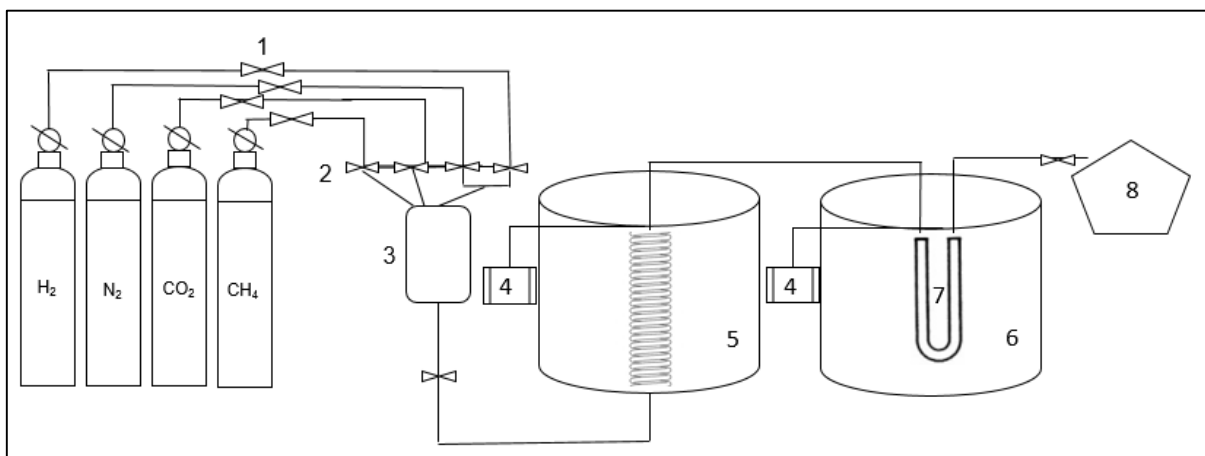


FIGURA 6- ESQUEMA DO REATOR PARA A REFORMA A SECO.

O sistema para reforma a seco é composto por 4 gases: hidrogênio, nitrogênio, gás carbônico e metano. Os cilindros são adaptados com reguladores de pressão, sendo que a tubulação ligante é de $\frac{1}{4}$ " de aço inox 316. Saindo dos cilindros os gases passam pelo regulador de posto (1), onde é possível ajustar a pressão e vazão para entrada no reator. A união da tubulação para o reator é feita através de engates rápidos. Os gases são misturados em um misturador (3) de 250 mL onde na entrada passam por uma válvula de via única (2) a qual impede o retorno dos gases. Após a mistura os gases entram no forno elétrico pré-aquecedor (5) que é responsável pelo pré-aquecimento dos gases em temperaturas de até 700 °C, nele o gás percorre seis metros de tubulação em contato com o calor gerado pelas resistências elétricas. Após o pré-aquecimento a mistura passa para o forno reformador (6) e pelo reator tubular em formato de "U" (7) onde ocorre a reação. O forno pré-aquecedor e o reformador são constituídos por resistências controladas por controladores digitais (4) que por sua vez estão conectados a termopares do tipo K. A vazão de saída dos gases é monitorada com auxílio de um bolhômetro e os gases de reforma são coletados através de ampolas gasométricas e analisados em um cromatógrafo gasoso (8). Na FIGURA 7 pode-se observar a linha de gases e na FIGURA 8 a foto do reator de reforma a seco construído para a realização do trabalho.



FIGURA 7- LINHA DE GASES E REGULADORES DE POSTO DO REATOR.



FIGURA 8- REATOR CONSTRUÍDO PARA A REFORMA A SECO.

4.4 TESTES CATALÍTICOS

4.4.1 PREPARO DO REATOR

O reator em formato de “U”, constituído de tubo de $\frac{1}{4}$ ” de aço inox 316 L com dimensões de 25 cm de altura e 5 cm de distância entre as extremidades. Na FIGURA 9 é possível observar uma foto do reator acoplado ao reformador.



FIGURA 9- - FOTO DO REATOR EM FORMATO DE “U” ACOPLADO AO REFORMADOR.

Na FIGURA 9 também é possível observar o posicionamento do termopar, que está localizado na parte onde é acondicionado o catalisador, isto garante que a temperatura reacional seja controlada no leito catalítico.

O empacotamento do catalisador é realizado da seguinte forma: o catalisador e a sílica gel 60 para cromatografia (Macherey-Nagel) granulometria de 35-70 mesh são pesados e misturados até a completa homogeneização, a mistura é transferida pelas laterais do reator com auxílio de um funil, garantindo que ocupe toda a parte curvada, a lã de quartzo é colocada na saída dos gases de reforma para que o catalisador não saia do leito reacional. A demonstração do empacotamento pode ser observada na FIGURA 10 e as quantidades de catalisador e sílica utilizadas nas reações podem ser observadas na TABELA 5.

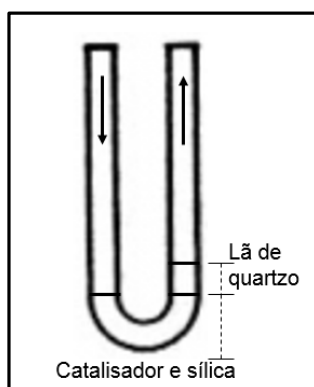


FIGURA 10- ESQUEMA DA MONTAGEM DO LEITO REACIONAL.

4.4.2 ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

O reator montado é acoplado na linha de gás, em seguida passado um fluxo de N_2 (pureza >99,999 da Air Liquide) e verificado se há presença de vazamento em todas as uniões e conexões do sistema de reforma. O N_2 é utilizado pois é um gás inerte à maioria dos reagentes e é usado para eliminar o oxigênio da linha reacional.

Em todos os testes foi realizada a ativação *in situ* do catalisador usando fluxo de H_2 (pureza >99,999% da Air Liquide) de $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 10 h. A temperatura de ativação no forno reacional foi a mesma da temperatura reacional, o forno pré-aquecedor sempre foi programado para operar a uma temperatura de 100°C inferior. O mesmo padrão foi adotado para as reações.

Após o tempo de ativação o fluxo de N_2 é aberto e o de H_2 fechado para que ocorra a eliminação de todo o H_2 presente na linha.

4.4.3 ENSAIOS REACIONAIS

Na reação foram utilizados dois gases do efeito estufa, o metano (CH_4 , pureza de 99,50%) e o dióxido de carbono (CO_2 , pureza de 99,99%) ambos da White Martins.

Os primeiros testes catalíticos foram conduzidos buscando manter o VHSV em $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e a razão molar $CO_2:CH_4$ próxima a 1, nas temperaturas de 600, 650 e 700°C , para os catalisadores 15% Ni/Al_2O_3 e 30% Ni/Al_2O_3 . Como padrão foi adotado a temperatura do forno pré-aquecedor 100°C abaixo da temperatura do forno reformador. As condições experimentais podem ser observadas na TABELA 5. E um fluxograma das etapas necessárias para a realização das reações pode ser observado na FIGURA 11.

O VHSV indica o quociente entre a taxa de fluxo volumétrico dos reagentes dividido pela massa do catalisador no reator. Neste trabalho usado o resultado em $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. A definição da razão molar próxima a 1 foi devido a estequiometria da reação de RS (EQUAÇÃO 8).

TABELA 5- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NA REFORMA A SECO.

Catalisador	Massa catalisador (g)	Massa sílica (g)	Temperatura (°C)	VHSV (Vazão/gcat)	Tempo de reação (h)
15% Ni/Al ₂ O ₃	0,30	0,30	600	30	4
15% Ni/Al ₂ O ₃	0,30	0,30	650	30	4
15% Ni/Al ₂ O ₃	0,30	0,30	700	30	4
30% Ni/Al ₂ O ₃	0,30	1,00	600	30	4
30% Ni/Al ₂ O ₃	0,30	1,00	650	30	4
30% Ni/Al ₂ O ₃	0,30	1,00	700	30	4

Para os testes com diferentes VHSV (15 e 45 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹) foram escolhidas as condições dos ensaios anteriores que geraram os melhores resultados.

Duas reações escolhidas aleatoriamente foram conduzidas por 10 h, para avaliação da estabilidade dos catalisadores ao longo da reação.

Para a medida da vazão dos gases reagentes e dos produtos de reação foi utilizado um bolhômetro, onde com o auxílio de um cronômetro calculava-se o tempo de deslocamento do gás e assim determinado sua vazão. Para garantir a leitura, todas as medidas foram realizadas em triplicata.

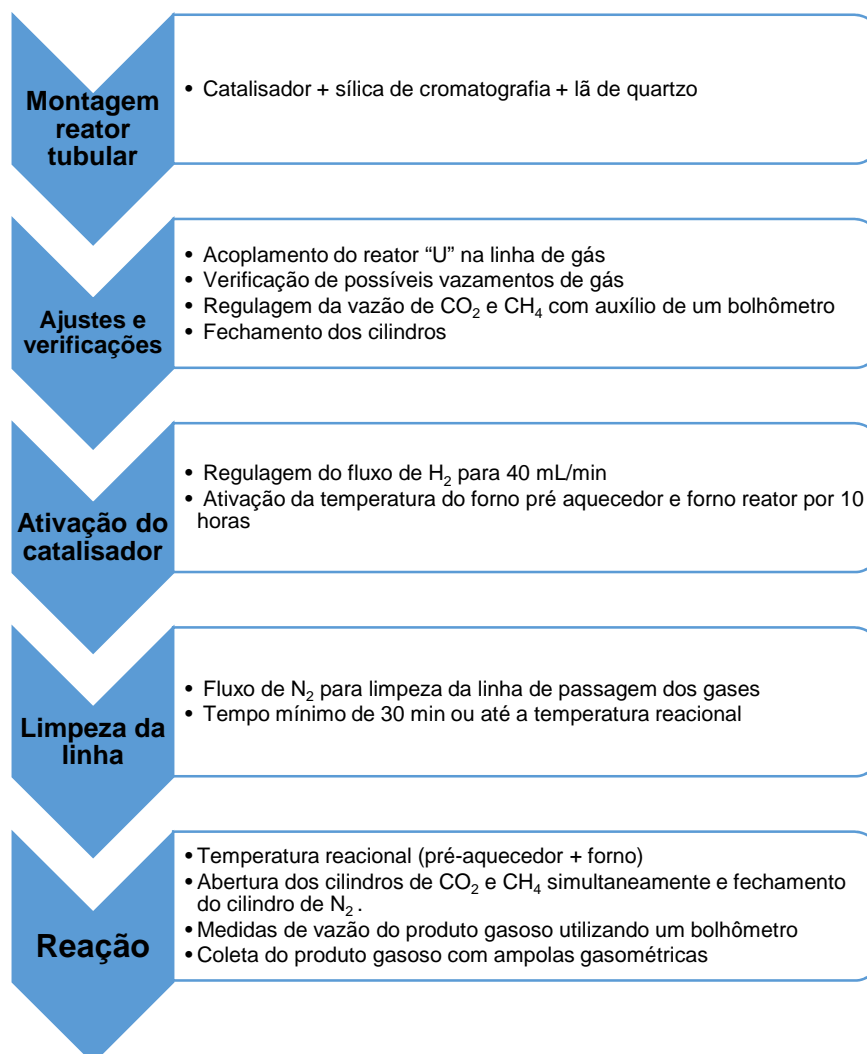


FIGURA 11- FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REACIONAIS.

O teste sem a presença de catalisador foi realizado carregando-se o reator com 1 g de sílica + lã de quartzo na temperatura reacional de 650 °C.

4.4.4 COLETA DOS GASES

A coleta e o armazenamento dos gases reacionais para análises no cromatógrafo foi realizada através de ampolas gasométricas de 35 mL. A ampola é constituída por uma válvula com sistema de pistão abre e fecha por sonda com auxílio do tubo de transferência.

4.5 ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS

O produto gasoso foi avaliado em um cromatógrafo à gás Agilent 7890A (colunas HP-PLOT/U e HP Mol. sieve 30 m x 0,530 mm x 20,00 µm, split a 100 mL/min, 3,9 mL/min de Ar na fase móvel, volume de injeção na coluna de 0,01 µL, utilizando detector TCD).

Os componentes gasosos são dessorvidos na coluna cromatográfica de acordo com seu respectivo tempo de retenção e analisados no detector, resultando na área do pico. Para o cálculo da composição dos componentes, foi aplicado o método do padrão externo, utilizado uma mistura padrão (TABELA 6) da White Martins para determinação da fração molar, vazão molar, conversão e rendimento.

TABELA 6- COMPOSIÇÃO CILINDRO PADRÃO.

Substância	Concentração (%mol)
CO ₂	2,00
C ₂ H ₄	10,00
C ₂ H ₆	10,00
H ₂	50,00
N ₂	21,00
CH ₄	5,00
CO	2,00

A conversão do CH₄ e CO₂ foram calculados com base na vazão molar, conforme EQUAÇÃO 13, 14.

$$X_{CH_4} = \frac{v_{O,CH_4} - v_{CH_4}}{v_{O,CH_4}}$$

EQUAÇÃO 13

$$X_{CO_2} = \frac{v_{0,CO_2} - v_{CO_2}}{v_{0,CO_2}} \quad \text{EQUAÇÃO 14}$$

em que v_0 , representa a vazão molar inicial e v , de saída. A fração molar (F_i) média de produtos foi calculada de acordo com a EQUAÇÃO 15, para cada componente i na corrente de saída,

$$F_i = \frac{v_i}{\sum_1^n v_i} \quad \text{EQUAÇÃO 15}$$

sendo v_i a vazão molar média da espécie i ao longo do teste catalítico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEOR METÁLICO

A quantidade real de Ni impregnado no suporte foi determinada por absorção atômica. A TABELA 7 apresenta a fração mássica do metal nos diferentes catalisadores.

TABELA 7- FRAÇÃO METÁLICA DE Ni NOS CATALISADORES.

Catalisador	Ni (%)
15% Ni/Al ₂ O ₃	15,26
30% Ni/Al ₂ O ₃	31,17

Observa-se que o teor de níquel nos catalisadores apresentou valores esperados. Para a discussão e nomenclatura os catalisador serão denominados 15% Ni/Al₂O₃ e 30% Ni/Al₂O₃.

5.2 PROPRIEDADES TEXTURAIS

Na TABELA 8 estão apresentados os resultados de fissisorção de N₂ obtidos para os catalisadores após a calcinação e para a alumina. Na FIGURA 13 observam-se as isotermas de adsorção e dessorção de N₂.

TABELA 8- PROPRIEDADES TEXTURAS DOS CATALISADORES E SUPORTE.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ . g ⁻¹) (BJH)	Raio de poros (Å) (BJH)
Al ₂ O ₃ peneirada	199,50	0,63	36,46
15% Ni/Al ₂ O ₃	142,60	0,68	57,47
30% Ni/Al ₂ O ₃	118,10	0,48	56,98

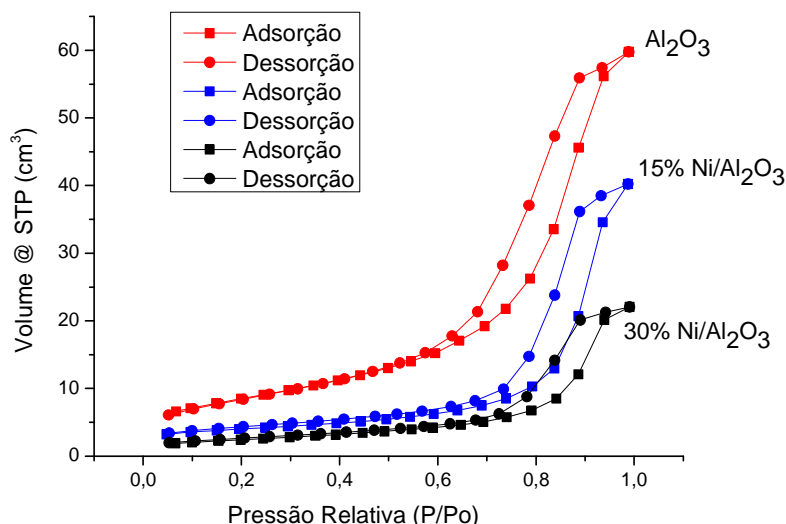


FIGURA 12- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DA Al_2O_3 NÃO CALCINADA, CATALISADOR 15% $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ E 30% $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ CALCINADOS A 800 °C.

Podemos verificar que os valores de área específica dos materiais impregnados diminuíram em relação ao suporte utilizado. Essa mudança também foi observada nas isotermas de adsorção/dessorção. Estes fatos, podem ser devido a impregnação do Ni nos poros e na superfície da alumina.

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) no documento organizado por Sing *et al.* (1985), apresenta uma classificação das isotermas de adsorção/dessorção de gases e das histereses que podem ser observadas segundo a sua forma.

Segundo a classificação da IUPAC, as isotermas obtidas para os materiais podem ser classificadas como sendo do tipo IV característica de sólidos mesoporosos (poros com diâmetro médio entre $2 \text{ nm} < \varnothing \leq 50 \text{ nm}$).

Quando uma curva de dessorção de uma isoterma não está sobreposta a curva de adsorção, a isoterma apresenta uma histerese. Esse fenômeno está associado à diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido em estruturas mesoporosas. Ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (MEZALIRA, 2011).

As histereses são classificadas em quatro tipos, segundo a IUPAC, os catalisadores e a Al_2O_3 podem ser caracterizados como histerese do tipo H1 e, é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou

poliédrico com as extremidades abertas. Os valores de diâmetro de poros encontrados estão entre 30 e 60 Å, evidenciando que os catalisadores são constituídos de mesoporos de variados tamanhos (MEZALIRA, 2011).

Na FIGURA 13 constam os gráficos com a distribuição do diâmetro de poros de acordo com o modelo BJH.

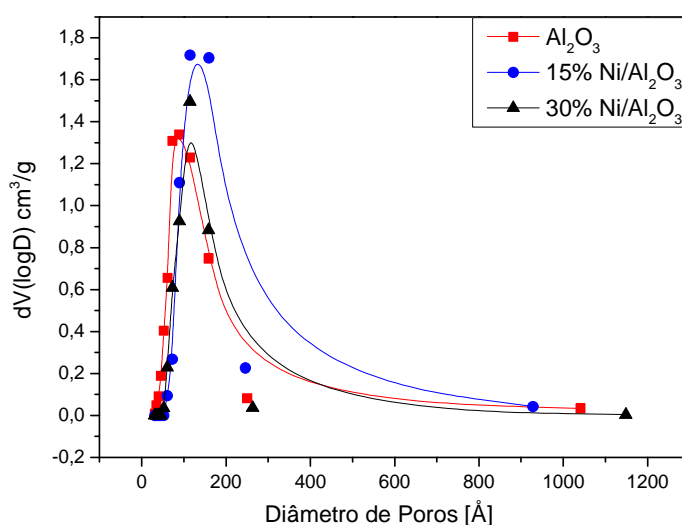


FIGURA 13- GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS NA DESSORÇÃO (dV(logD)cm³/g) DA AL₂O₃ NÃO CALCINADA, DOS CATALISADORES 15% Ni/Al₂O₃ E 30% Ni/Al₂O₃ CALCINADOS A 800 °C.

Como pode ser notado na FIGURA 13 as distribuições do volume de poros são monomodais, com valores de dimensões de poros nos máximos das distribuições bem definidas. Apresentando uma faixa entre 20 e 250 Å de diâmetro de poros.

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A FIGURA 14 mostra os difratogramas da alumina sem calcinação, dos catalisadores 15% Ni/Al₂O₃ e 30% Ni/Al₂O₃ calcinados e do catalisador sem calcinação com as fases cristalinas identificadas pelo JCPDS.

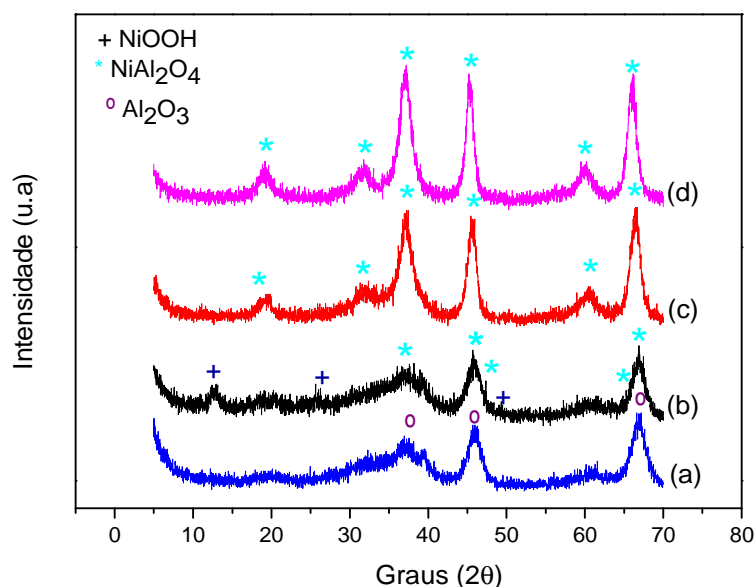


FIGURA 14- DRX (a) Al_2O_3 NÃO CALCINADA, (b) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ SEM CALCINAÇÃO, (c) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C e (d) 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C.

Como observado, o difratograma do suporte Al_2O_3 sem calcinação apresenta picos de difração em 38° , 46° e 67° característico da γ -alumina (ALIPOUR *et al.*, 2014). Comparando os difratogramas da FIGURA 5 com os difratogramas da alumina analisada (FIGURA 14), percebe-se claramente que a alumina encontra-se na fase gama.

Os picos de difração da alumina, seguem para o catalisador calcinado e sem calcinação porém com uma intensidade maior. A maior intensidade é devido a maior cristalinidade obtida após a calcinação, e também, à formação do NiAl_2O_4 (XU *et al.*, 2001).

No catalisador calcinado percebe-se o aparecimento de picos de difração a 19° e 60° também correspondentes a fase NiAl_2O_4 . Já no catalisador não calcinado os picos em 13° , 26° e 52° são atribuídas a fase NiOOH (oxi-hidróxido de níquel).

5.4 ANÁLISE DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

Os resultados da análise de RTP podem ser observados na FIGURA 15.

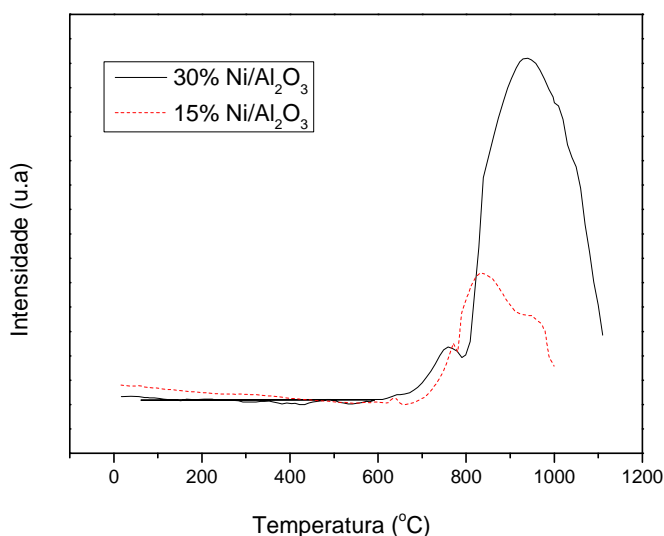


FIGURA 15- PERFIL DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES 15% NiAl₂O₃ E 30% NiAl₂O₃ CALCINADOS A 800 °C.

Foram detectados dois picos de consumo de H₂ nos catalisadores com diferentes teores de Ni. O catalisador 15% Ni/Al₂O₃ apresentou o primeiro pico a 631 °C e o segundo a 831 °C. O catalisador 30% Ni/Al₂O₃ apresentou o primeiro pico a 759 °C e o último pico a 940 °C.

Para ambos os catalisadores, o primeiro pico pode ser atribuído a espécies NiO com fraca interação com catalisador e o último pico pode caracterizar a redução de óxido de níquel com um certo grau de interação com o suporte (CHEN; LIN, 2011). A interação metal suporte foi mais intensa no último pico, onde, a temperatura de redução para o níquel foi mais alta. Esta interação é confirmada pela análise de DRX, onde os picos de difração indicaram a formação de novos compostos entre a fase ativa e o suporte. Porém não indicaram a formação de NiO por DRX, pois pode ser amorfo ou em pequenos cristalitos.

O pico entre 600 e 1000 °C é atribuído a espécies de aluminato de níquel (XU *et al.*, 2001). No trabalho realizado por Molina e Poncelet (1998), verificou-se que a temperatura de calcinação influencia diretamente na redução do níquel, deslocando o pico de redução para temperaturas mais elevadas, no catalisador calcinado a 700 °C contendo aproximadamente 10% de metal ocorreu um ombro a 700 °C referente ao aluminato de níquel.

A redução das fases NiO e NiAl₂O₄ estão representadas nas EQUAÇÕES 16 e 17, respectivamente (MEZALIRA, 2011).



Resultados observados por Mezalira (2011), mostraram que o catalisador calcinado em menor temperatura (300 °C) apresentou pico de redução de Ni na região abaixo de 300 °C, correspondente a 5,0% da amostra, os catalisadores calcinados a 500 °C, apresentaram esse mesmo pico, porém com quantidade de 2,6 e 2,0%, respectivamente. Isso indica que o aumento da temperatura e do tempo de calcinação proporcionou uma maior transformação do nitrato de níquel em espécies NiO e NiAl₂O₄.

5.5 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH₃)

No método de DTP a molécula de NH₃ é adsorvida sobre a amostra e então se procede à dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios ácidos pode ser feita analisando-se o gás que evolui da amostra. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de DTP geradas pelas medidas. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

A técnica de DTP-NH₃ não permite diferenciar sítios de Brönsted e sítios de Lewis, podendo existir ambos a altas e baixas temperaturas de dessorção de amônia. Esta técnica apenas fornece informações sobre a quantidade total e da força ácida destes sítios (CARVALHO, 2013), sendo que a região abaixo de 400 °C é denominada de baixa temperatura, onde estão presentes os sítios ácidos fracos, enquanto a região acima desse valor se encontram os sítios ácidos fortes (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). A FIGURA 16 mostra os perfis de dessorção de amônia para a alumina, catalisador 15% Ni/Al₂O₃ e 30% Ni/Al₂O₃ calcinado a 800 °C.

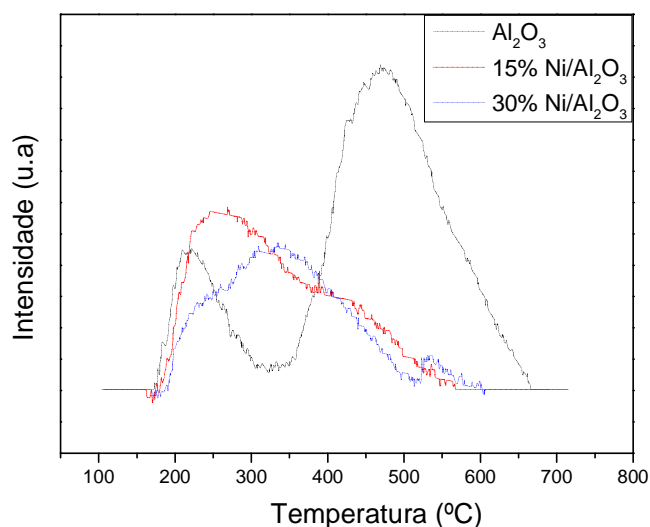


FIGURA 16- PERFIL DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA DA Al_2O_3 NÃO CALCINADA, CATALISADORES 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ E 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADOS A 800 °C.

O suporte alumina apresentou dois picos de dessorção, sendo a temperatura máxima de dessorção do primeiro pico a 206 °C, que é atribuído a sítios ácidos fracos, e a máxima temperatura do segundo pico a 459 °C, que é atribuído a sítios ácidos de maior força. A quantidade de amônia dessorvida para a alumina foi de 0,074 mmol NH_3 .g⁻¹.

A incorporação de Ni na alumina levou à formação de um pico de dessorção de amônia que se estende de 160 °C até aproximadamente 500 °C com a temperatura máxima de dessorção de 269 °C. A quantidade de amônia dessorvida para o catalisador 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 800 °C foi de 0,039 mmol NH_3 .g⁻¹, com uma redução de 52,70% da acidez quando comparada com a acidez do suporte.

O catalisador 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou a formação de um pico de dessorção que se estende de 170 °C a 607 °C, com a temperatura máxima de 335 °C. A quantidade de amônia dessorvida foi de 0,038 mmol NH_3 /g, com uma redução de 51,35% da acidez quando comparado com a acidez do suporte.

A alumina apresenta uma diversidade de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted ou ainda de sítios básicos. O sítio ácido de Brønsted é caracterizado por sua capacidade de transferir prótons da superfície do sólido para a molécula adsorvida. Na alumina, os grupos hidroxila comportam-se como sítios ácidos promovendo a formação de um íon que interagem com a molécula adsorvida (MONTEIRO, 2005). Essa interação foi claramente evidenciada com a adição de Ni, pela ocorrência de

uma redução da acidez e a formação de somente um pico. A redução da acidez é favorável a estabilidade do catalisador, reduzindo a deposição de carbono e evitando sua desativação (ALIPOUR *et al.*, 2014).

5.6 EPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros obtidos podem ser observados na FIGURA 17.

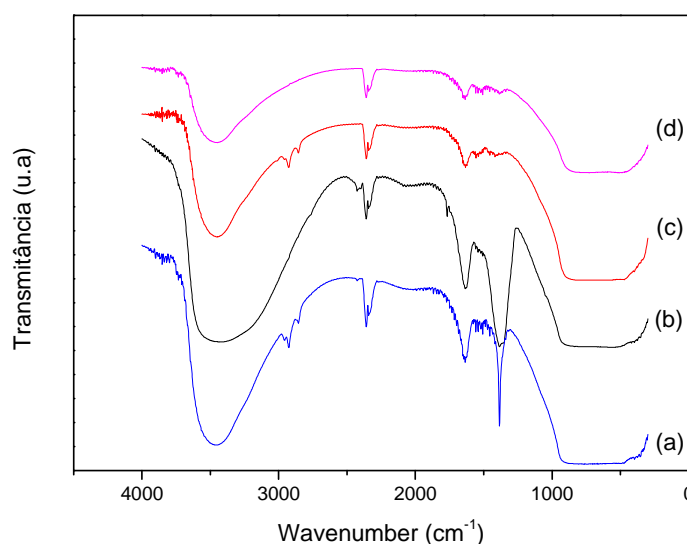


FIGURA 17- ESPECTROS (a) Al_2O_3 NÃO CALCINADA, (b) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ NÃO CALCINADO, (c) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C e (d) 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C.

Em todas as amostras analisadas os espectros apresentaram bandas no intervalo de 1600-1650 cm^{-1} e 3400-3600 cm^{-1} que correspondem às vibrações de estiramento e flexão dos grupos OH da água na superfície da alumina (MONTEIRO, 2005). A banda larga que contém as bandas 3400-3600 cm^{-1} é constituída pelos picos, que resultam de dois diferentes modos de estiramento dos grupos OH (NASCIMENTO, 2005). Observa-se que no catalisador não calcinado a amplitude é maior, quando comparada a alumina e o catalisador calcinado a 800 °C. Nos espectros também são observadas vibrações do grupo OH da boemita na região de 1385 cm^{-1} , característico da Al_2O_3 não calcinada (NASCIMENTO, 2005).

A absorção observada em 2361 cm^{-1} corresponde às vibrações do CO_2 atmosférico (NASCIMENTO, 2005). No intervalo de frequência 1200-1700 cm^{-1} nota-

se que o catalisador calcinado teve uma redução da banda evidenciando a redução da quantidade de grupos OH pela calcinação (MONTEIRO, 2005). Não foram observados picos referentes às interações do Ni com o suporte Al_2O_3 .

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias obtidas na MEV podem ser observadas na FIGURA 18.

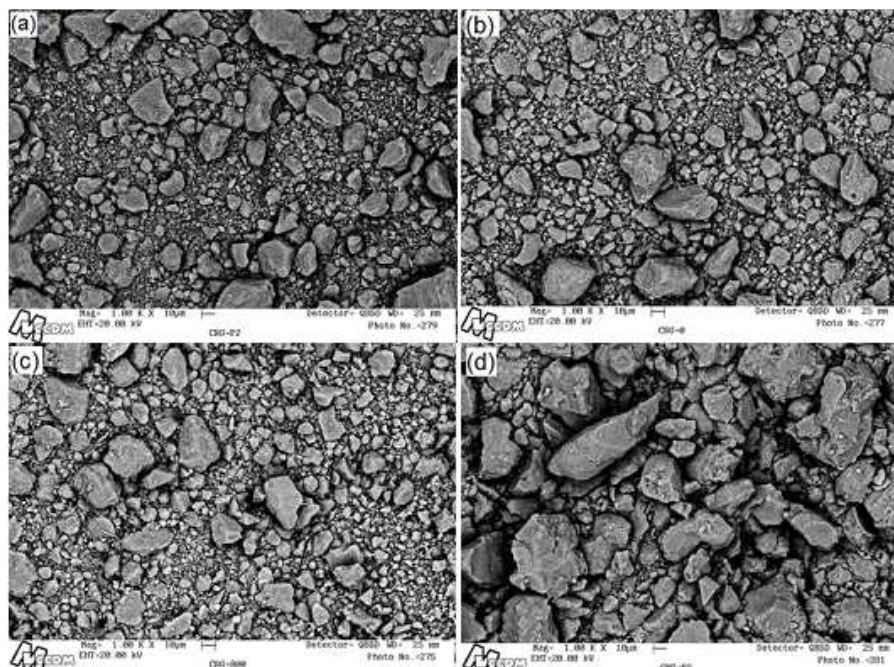


FIGURA 18- MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV, (a) Al_2O_3 NÃO CALCINADA, (b) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ NÃO CALCINADO, (c) 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C, (d) 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CALCINADO A 800 °C.

A microscopia eletrônica de varredura da Al_2O_3 e dos catalisadores calcinados a 800 °C e não calcinados revelou um pó composto por distintos aglomerados de formato irregular de distintos tamanhos. Não foi possível observar diferenças significativas entre as amostras analisadas.

5.8 ENSAIOS CATALÍTICOS

5.8.1 ENSAIOS SEM CATALISADOR

Na TABELA 9 é possível observar os resultados da análise conduzida sem catalisador, somente utilizando 1 g de sílica de cromatografia e lã de quartzo a 650 °C.

TABELA 9- FRAÇÃO MOLAR (%) DO PRODUTO GASOSO OBTIDO SEM CATALISADOR A 650 °C.

Composto	Fração inicial (%) (30 °C)	1 hora (%)	2 horas (%)	3 horas (%)	4 horas (%)
CH ₄	41,98	49,23	49,33	49,30	49,59
CO ₂	58,02	50,77	50,67	50,70	50,41
H ₂	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0

De acordo com os resultados da TABELA 9 observa-se que as frações molares mantiveram-se constantes durante as 4 horas de reação na temperatura de 650 °C, o que sugere que não ocorreram reações nessas condições, tampouco a quebra das ligações C-H no metano. Porém, foi observado que a fração molar inicial para a reação sofreu alteração de aproximadamente 8%, sendo que essa diferença pode ser causada por efeitos térmicos (650 °C) ou até mesmo alterações no controle de vazão do sistema, visto que a vazão é programada manualmente antes da ativação.

5.8.2 ENSAIOS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Os primeiros testes catalíticos foram conduzidos mantendo a velocidade espacial (VHSV) em 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ e razão molar CH₄:CO₂ próxima de 1. Os ensaios foram conduzidos nas temperaturas de 600, 650 e 700 °C. A temperatura do forno pré-aquecedor foi de 500, 550 e 600 °C respectivamente.

Embora a maioria dos trabalhos na literatura apresentem temperaturas superiores a 700 °C decidiu-se avaliar esta faixa de temperatura tanto por limites operacionais como buscando reduzir o consumo energético do processo.

Na TABELA 10 constam as condições experimentais para os ensaios com variação de temperatura. A variação na massa de sílica foi devido a granulometria do catalisador e a possibilidade de entupimento do reator. Os resultados da fração molar podem ser observados na FIGURA 19.

TABELA 10- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.

Catalisador	Massa catalisador (g)	Massa sílica (g)	Temperatura (°C)	Razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ inicial	VHSV (Vazão/ g_{cat})	Tempo de reação (h)
15% Ni/ Al_2O_3	0,30	0,30	600	0,95	30	4
15% Ni/ Al_2O_3	0,30	1,00	650	1,20	30	4
15% Ni/ Al_2O_3	0,30	0,30	700	0,79	30	4
30% Ni/ Al_2O_3	0,30	1,00	600	0,82	30	4
30% Ni/ Al_2O_3	0,30	1,00	650	0,84	30	4
30% Ni/ Al_2O_3	0,30	1,00	700	0,75	30	4

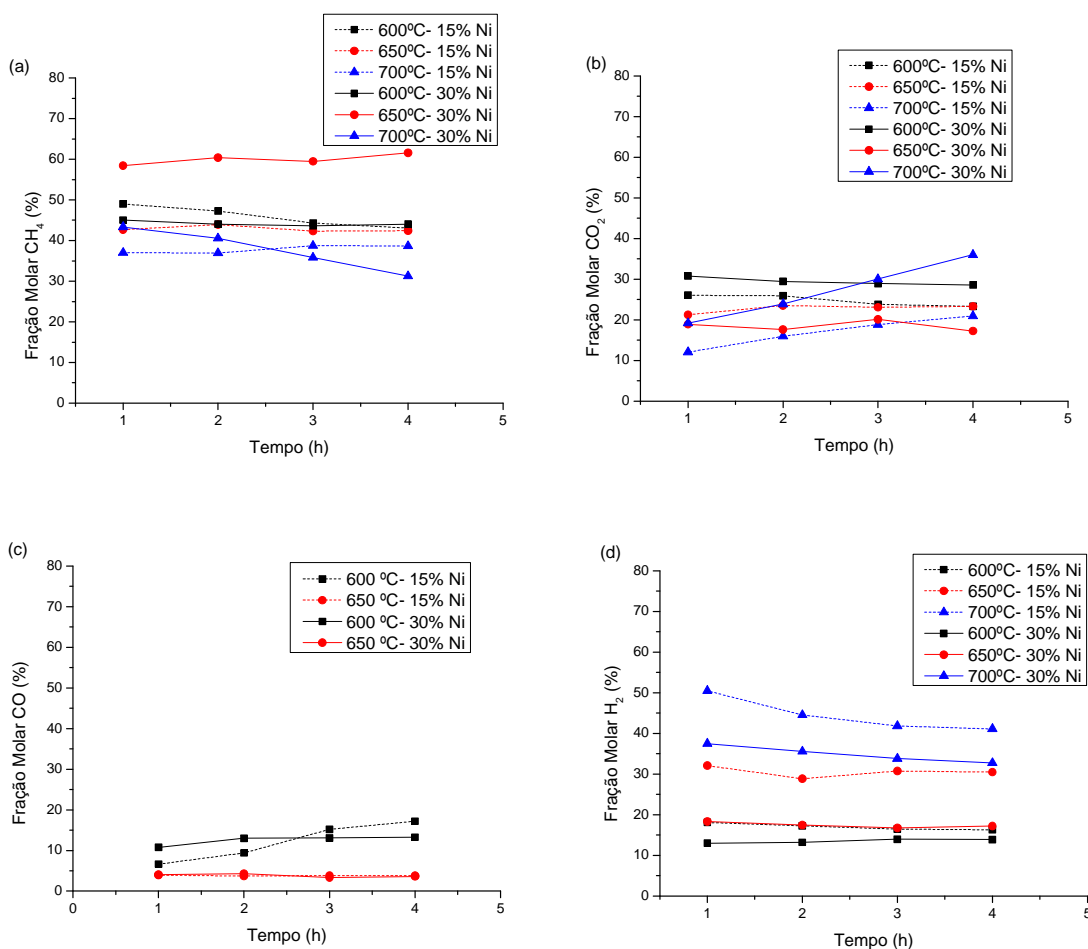


FIGURA 19- FRAÇÃO MOLAR DE PRODUTOS PARA O VHSV= 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ EM DIFERENTES TEMPERATURAS. (a) CH_4 ; (b) CO_2 (c) CO, E (d) H_2 .

Na FIGURA 19 (a) observa-se que na temperatura de 650 °C com catalisador 30% Ni/Al₂O₃ apresentou maior fração molar de CH₄ (média de 59,99%), seguida das reações conduzidas a temperatura de 600 °C.

Para os demais experimentos observou-se que as frações molares de CH₄ ficaram na faixa de 30 a 40%.

A maior fração molar de H₂ (d) foi obtida na temperatura de 700 °C onde na primeira hora de reação apresentou valores de 50 e 38% para os catalisadores 15% Ni/Al₂O₃ e 30% Ni/Al₂O₃ respectivamente. Porém na quarta hora de reação a fração molar de H₂ caiu para 41 e 32%. Observou-se também, que a fração molar de CO₂ (b) para 700 °C aumentou com o passar do tempo, indicando que a taxa de desativação do catalisador a 700 °C é maior quando comparado aos outros catalisadores. A formação de coque foi visivelmente observada na reação a 700 °C para o catalisador 15% Ni/Al₂O₃, sendo muito difícil retirar o catalisador do leito reacional. Na FIGURA 20 é possível observar o coque formado durante a reação.



FIGURA 20- FORMAÇÃO DE COQUE NO CATALISADOR 15% Ni/Al₂O₃ APÓS 4 h DE REAÇÃO À 700 °C COM VHSV= 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.

A formação de CO (c) foi observada nas temperaturas mais baixas, a 600 °C o catalisador 15% Ni/Al₂O₃ variou a fração molar de CO de 7 a 18% e o catalisador 30% Ni/Al₂O₃ de 10 a 13%. Na temperatura de 650 °C os catalisadores apresentaram uma média de 3,82% de CO.

Podem estar ocorrendo reações paralelas como a reação de deslocamento gás-água (*water-gas Shift*) (EQUAÇÃO 2), onde o CO liga-se a água para formar CO_2 e H_2O (gotículas de água foram observadas na saída do reator), a reação de Boudouard (EQUAÇÃO 5) também pode estar ocorrendo. Outra reação paralela, é a reação de redução do CO (EQUAÇÃO 6), pelo H_2 formando C e H_2O . De forma geral, o aumento da carga metálica de Ni ocasionou menor conversão de reagentes (FIGURA 21) para uma mesma temperatura, indicando que as reações paralelas aumentaram e, portanto, as frações molares observadas nos produtos diferem das proporções estequiométricas apresentadas nas equações da TABELA 3.

Nos casos em que a razão H_2/CO é maior que 1, pode-se observar também que a seletividade para o CO_2 é maior que para o CO. Nesses casos, sugere-se que houve uma grande produção de hidrogênio, permanecendo grande quantidade de CO_2 e consequentemente menor formação de CO. Este fato pode estar relacionado à formação de vapor de água, que está sendo consumido no processo, diminuindo a quantidade de CO, por deslocamento de gás-água (ZANOTELI *et al.*, 2014).

A conversão CH_4 e do CO_2 pode ser observada na FIGURA 21, e os valores médios das frações molares e conversões podem ser observadas na TABELA 11.

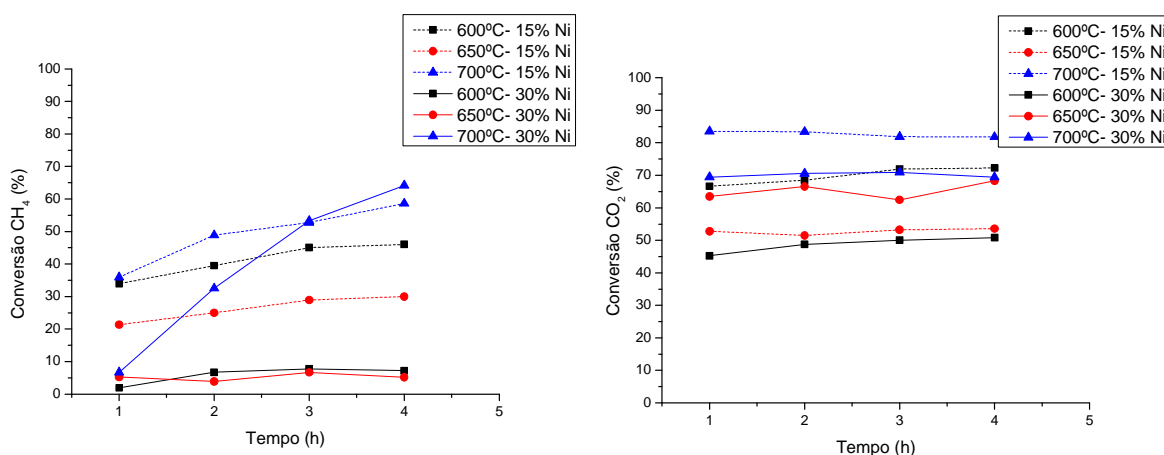


FIGURA 21- CONVERSÃO CH_4 E CO_2 NO $\text{VHSV}=30 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

TABELA 11- VALORES MÉDIO DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO NO VHSV= 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Temperatura	600 °C	650 °C	700 °C	600 °C	650 °C	700 °C
Catalisador	15% Ni/Al ₂ O ₃			30% Ni/Al ₂ O ₃		
Fração molar média de CO ₂ (%)	24,77	22,79	17,07	29,43	18,47	27,28
Fração molar média de H ₂ (%)	17,02	30,54	44,40	13,51	17,42	24,90
Fração molar média de CH ₄ (%)	45,91	42,83	37,97	44,20	59,99	37,74
Fração molar média de CO(%)	12,11	3,82	0	12,53	3,83	0
Conversão média de CH ₄ (%)	41,13	26,32	49,05	5,89	5,25	39,17
Fração molar média de CO ₂ (%)	69,83	52,78	82,48	48,72	65,19	70,09

Os perfis de conversão (FIGURA 21) mostraram que o catalisador com 15% Ni/Al₂O₃, em geral, apresentou uma maior conversão dos reagentes. O catalisador 15% Ni/Al₂O₃ na temperatura de 700 °C apresentou conversão de CH₄ de 36 a 59% na temperatura de 650 °C conversões de 21 a 30% e 600 °C de 34 a 46%. Nas reações a 600 e 650 °C com catalisador 30% Ni/Al₂O₃ a conversão de CH₄ ficou entre 2% e 8% o que sugere que a reação de metanação (EQUAÇÃO 11) possa ter ocorrido.

Para o CO₂ as maiores conversões foram nas reações a 700 °C (15% Ni/Al₂O₃ conversão de 80 a 84% e 30% Ni/Al₂O₃ conversão de 69 a 71%), seguido pelas reações de temperaturas de 600 °C (66 a 73%) e 650 °C (51 a 54%) do catalisador 15% Ni/Al₂O₃.

Valores de conversão de CH₄ ligeiramente maiores que a conversão de CO₂ pode ser um indicativo de que outras reações podem estar ocorrendo simultaneamente à reação de reforma, tais como a reação de deslocamento gás-água (*water-gas Shift*) (EQUAÇÃO 2), e a reação de Boudouard (EQUAÇÃO 5), a qual diminui a seletividade para o CO, levando uma razão H₂/CO maior que 1 e a deposição de carbono (ALMEIDA, 2012).

Nos casos em que a conversão do CO₂ é mais elevada do que a conversão de CH₄, é consequência da reação inversa do deslocamento gás-água (*water-gas Shift*), que pode proceder simultaneamente com a reação de reforma (ABDOLLAHIFAR; *et al.*, 2014).

Estudos de Al-Fatesh *et al.* (2014), da reforma a seco do metano com temperaturas de 500, 600 e 700 °C, concluíram que o aumento da temperatura leva a maiores conversões de CH₄ e CO₂. Fato este devido à reação de reforma a seco ser endotérmica ($\Delta H_{298} = 247$ kJ/mol) e favorecida a altas temperaturas (EQUAÇÃO 8).

Rathod; Bhale (2014), testaram o catalisador 10% Ni/Al₂O₃ (em formato de esferas) na RS do metano nas temperaturas de 550 a 700 °C, razão CH₄:CO₂=1 e com GHSV 1450 m³/h os resultados mostraram que com aumento de temperatura, houve aumento no volume produzido de H₂ e CO e redução de CH₄ e CO₂ indicando que CH₄ e CO₂ foram convertidos em CO e H₂. No estudo os resultados a 550 °C mostraram aproximadamente: 20% de H₂, 35% de CO e 40% de CO₂, já para a reação a 700 °C aproximadamente: 50% de H₂, 40% de CO e 10% de CH₄.

No estudo de Gonçalves *et al.* (2005), com o catalisador 8% Ni/Al₂O₃, em reação a 800 °C, a fração molar obtida para o CO₂ foi de 50%, CO por volta de 40%, H₂ em torno de 15% e a fração de CH₄ em 5%. Os valores de conversão foram de 40% para o CO₂ e 78% para o CH₄.

No estudo de Alonso *et al.* (2013), os catalisadores que continham baixos teores de Ni e Co (1, 2,5 e 4%) suportados γ -Al₂O₃, apresentaram uma baixa quantidade de carbono durante a RS na temperatura de 700 °C, porém a conversão de CH₄ foi baixa.

5.8.3 ENSAIOS COM VARIAÇÃO DO VHSV

Para os testes com diferentes velocidades espaciais (VHSV) foi escolhida a temperatura de 650 °C, pois nas reações a 700 °C percebeu-se uma maior formação de coque (FIGURA 20), e nas temperaturas de 600 °C observou-se baixas frações molares de H₂.

As condições e resultados experimentais para os ensaios com variação de VHSV, estão apresentadas na TABELA 12.

TABELA 12- CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS COM VARIAÇÃO DO VHSV.

Catalisador	Massa catalisador (g)	Massa sílica (g)	Temperatura (°C)	Razão molar CH ₄ :CO ₂ inicial	VHSV (Vazão/g _{cat})	Tempo de reação (h)
15% Ni/Al ₂ O ₃	0,60	1,00	650	1,04	15	4
15% Ni/Al ₂ O ₃	0,20	0,40	650	0,87	45	4
30% Ni/Al ₂ O ₃	0,60	0,70	650	0,73	15	4
30% Ni/Al ₂ O ₃	0,20	1,10	650	0,85	45	4

Os resultados de fração molar de produtos (%) das reações a 650 °C com diferentes velocidades espaciais (VHSV de 15 e 45 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹) podem ser observados na FIGURA 22.

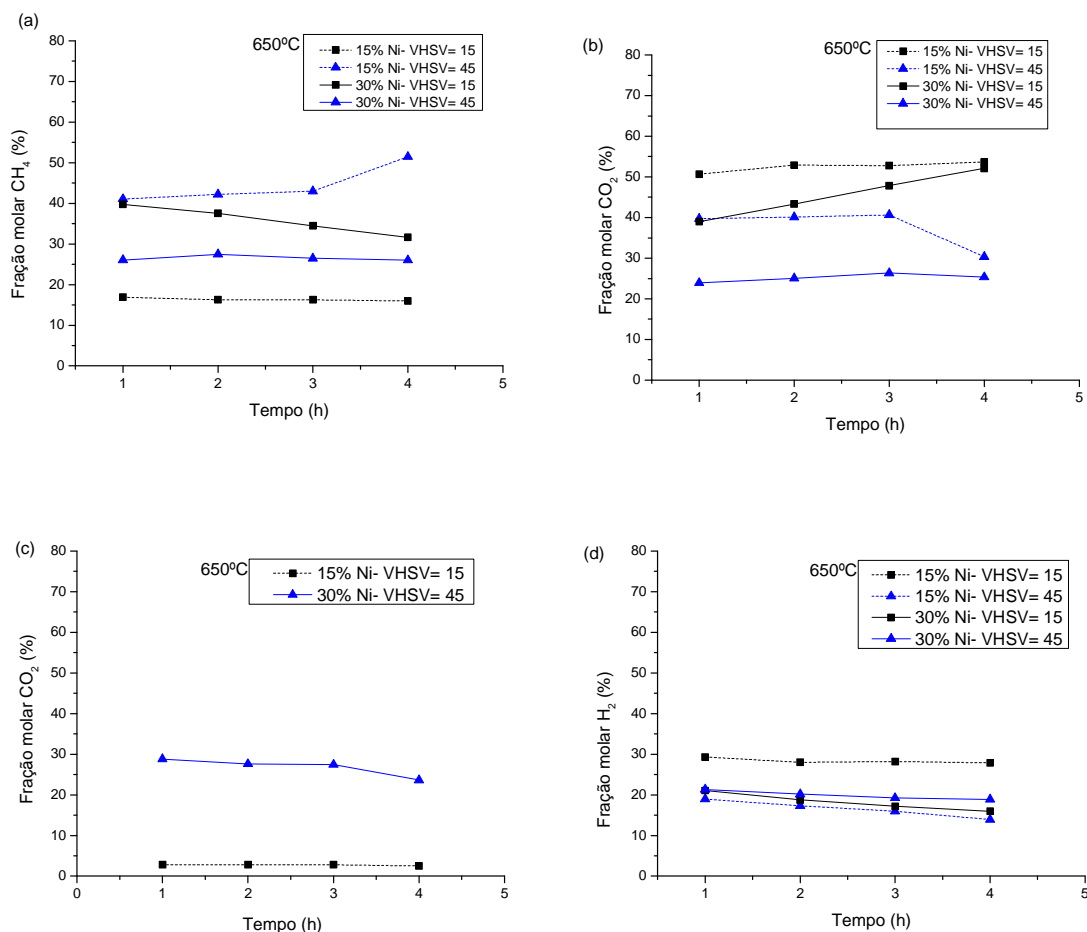


FIGURA 22- FRAÇÃO MOLAR A 650 °C, EM DIFERENTES VHSV (L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹) (a) CH₄; (b) CO₂ (c) CO E (d) H₂.

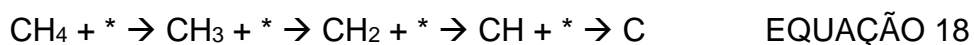
Nas reações conduzidas com catalisador 30% Ni/Al₂O₃ e a reação com 15% Ni/Al₂O₃ com VHSV de 45 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ ficaram com fração molar de CH₄ (a) de 24 a 45%. O teste com 30% Ni/Al₂O₃ e VHSV de 15 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ apresentaram de 30 a 40% de CH₄. Já a reação com 15% Ni/Al₂O₃ com VHSV de 15 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ resultaram de 15 a 16% de CH₄ durante as 4 horas de reação.

Para frações molares de CO₂ (b) ocorreu o inverso da fração molar de CH₄, os ensaios que apresentaram maiores frações de CH₄ ficaram com menores frações de CO₂.

A maior fração molar de H₂ (d) foi no teste com catalisador 15% Ni/Al₂O₃ com VHSV de 15 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (27 a 30%).

Somente ocorreu a formação de CO (d) nos testes com 15% Ni/Al₂O₃ com VHSV de 15 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (2 a 3%) e no teste com 30% Ni/Al₂O₃ com VHSV de 45 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (26 a 28%).

De acordo com Almeida (2012), quando a razão H₂/CO é maior que 1 pode ocorrer um favorecimento na decomposição do metano formando carbono conforme demonstrado na EQUAÇÃO 18.



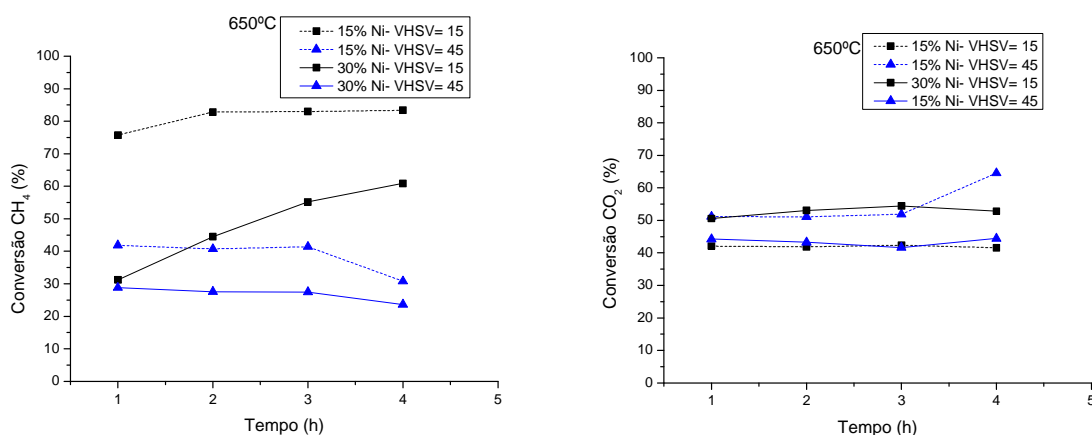
O metano é considerado o maior responsável pela deposição de carbono nos catalisadores. A adição de promotores alcalinos pode resultar em mudança na adsorção dos sítios metálicos de uma espécie resultantes da decomposição do metano para espécies ativadas geradas pela dissociação de CO₂, assegurando a supressão da decomposição de CH₄. Alguns promotores aumentam a estabilidade térmica do catalisador, sua atividade catalítica e impedem a sinterização da alumina a temperaturas elevadas (ALMEIDA, 2012).

As reações secundárias determinam a seletividade do processo. Na RS do metano podem ocorrer as reações: i) reação de deslocamento gás-água inversa (*Water-Gas Shift*) (EQUAÇÃO 2 inversa) que aumenta a conversão de CO₂, e pode produzir CH₄; ii) reação de Boudouard (EQUAÇÃO 5) que diminui a conversão de CO₂, diminui o rendimento de CO e favorece a deposição de carbono; iii) reação de decomposição do metano (EQUAÇÃO 4) favorece a deposição de carbono, aumenta a conversão do metano e o rendimento de H₂ (KANG *et al.*, 2011).

A TABELA 13 apresenta os valores médios de frações molares e conversões. A conversão (%) de CH₄ e CO₂ nas diferentes velocidades espaciais podem ser observadas na FIGURA 23.

TABELA 13- VALORES MÉDIO DE FRAÇÃO MOLAR E CONVERSÃO NA TEMPERATURA DE 650°C COM DIFERENTES VHSV

VHSV	15 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹	45 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹	15 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹	45 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹
Catalisador	15% Ni/Al ₂ O ₃	15% Ni/Al ₂ O ₃	30% Ni/Al ₂ O ₃	30% Ni/Al ₂ O ₃
Fração molar média de CO ₂ (%)	52,50	37,70	45,56	25,16
Fração molar média de H ₂ (%)	28,35	17,50	18,23	19,91
Fração molar média de CH ₄ (%)	16,33	44,42	35,85	27,76
Fração molar média de CO (%)	2,73	0	0	27,16
Conversão média de CH ₄ (%)	81,18	38,68	47,95	26,86
Fração molar média de CO ₂ (%)	41,97	54,67	52,72	43,38

FIGURA 23- CONVERSÃO CH₄ E CO₂ A 650 °C EM DIFERENTES VHSV (L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹).

A melhor conversão de CH₄ foi no teste conduzido com o catalisador 15% Ni/Al₂O₃ com o VHSV de 15 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ que apresentou média de conversões de 81%. Para o mesmo catalisador com VHSV de 45 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹, a média de conversão ficou em torno de 26%. Para o catalisador 30% Ni/Al₂O₃ e VHSV de 15 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹, a conversão de CH₄ passou de 30 para 60% durante as 4 h de reação.

As reações com catalisadores 30% Ni/Al₂O₃ apresentaram em geral, baixas conversões de CH₄.

Os resultados indicaram que a maior quantidade de catalisador (menor velocidade espacial) favoreceu a conversão de CH₄. De um modo geral maiores velocidades espaciais foram desfavoráveis para conversão do CH₄, indicando que a menor quantidade de catalisador no leito reacional ocasionou diminuição da conversão.

Rahemi *et al.* (2014) estudaram o efeito do GHSV (velocidade espacial horária de gás) (24, 36, 48, e 60 L.g⁻¹.h⁻¹) na RS do metano, os resultados mostraram que

com aumento do GHSV a conversão de CO_2 e CH_4 diminuíram, na reação a temperatura de 850 °C e o GHSV de $24 \text{ L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ resultou em conversões na faixa de 80 a 90% de conversão de CO_2 e CH_4 . As mesmas condições reacionais porém com GHSV de $60 \text{ L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ resultou em conversões de 40 a 60% de CO_2 e CH_4 . O que pode ser devido ao menor tempo de contato dos reagentes com o catalisador, fazendo com que os reagentes tenham menor oportunidade para difundir no catalisador.

5.8.4 ENSAIOS PARA AVALIAR A ESTABILIDADE DO CATALISADOR

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores duas reações escolhidas aleatoriamente foram conduzidas por 10 h, os resultados podem ser observados na FIGURA 24.

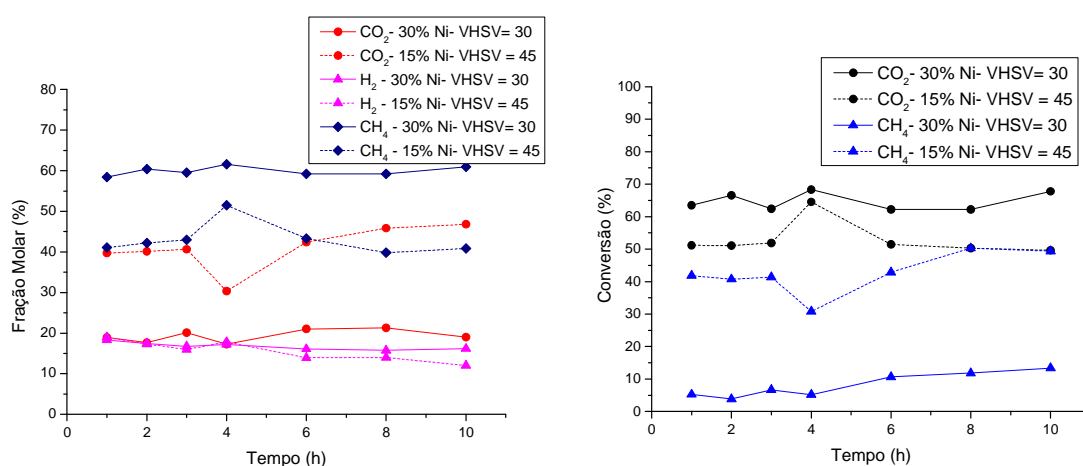


FIGURA 24- MONITORAMENTO DAS REAÇÕES POR 10H- CATALISADOR COM 15% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ E 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, A 650 °C.

A FIGURA 24 apresenta as frações molares e conversão dos componentes dos produtos gasosos do reator durante o tempo de 10 h de reação na presença dos catalisadores 15 e 30% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em ambas as reações percebeu-se estabilidade durante as 10 h de reação, indicando que não ocorreu perda da atividade catalítica significativa durante o processo.

5.9 CATALISADORES APÓS ENSAIOS CATALÍTICOS

Após os ensaios catalíticos os catalisadores foram retirados do leito, e em algumas reações a formação de coque era bem visível, como já observado na FIGURA 20. Vale destacar que em todas as reações o coque foi observado. Na FIGURA 25 é possível observar o catalisador antes e após a reação.



FIGURA 25- CATALISADOR 15% Ni/Al₂O₃ ANTES E APÓS A REAÇÃO.

De acordo com Valentini *et al.* (2003) que também observaram a formação de carbono na superfície do catalisador a perda da atividade catalítica está estreitamente relacionada com o bloqueio dos sítios ativos por tubos de carbono.

Para os catalisadores utilizados neste trabalho, nas temperaturas mais baixas de 600 e 650 °C em todos os experimentos realizados não foi observado uma redução significativa na produção de hidrogênio até 4 h ou 10 h de reação.

Para minimizar e solucionar a formação de coque vários estudos adicionam nos catalisadores agentes promotores, alteram método de preparo e alteram condições no processo catalítico (BERROCAL, 2009; MEZALIRA, 2007; ALIPOUR *et al.*, 2014; AL-FATESH *et al.*, 2011; FOUSKAS *et al.*, 2014).

6 CONCLUSÃO

Nas reações de RS, o aumento da temperatura de reação levou a maiores produções de H_2 e conversões de CH_4 e CO_2 , o melhor resultado foi com a temperatura de 700 °C com catalisador 15% Ni/ Al_2O_3 , que resultou na fração molar de 50 a 41% de H_2 , conversões de CH_4 de 36 a 59% e CO_2 de 84 a 81%, porém, a 700 °C foi observada maior formação de coque.

Nas reações variando a velocidade espacial, observou-se que o aumento da velocidade espacial (VHSV de 45 $L \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$) ocasionou diminuição nas conversões de CH_4 , indicando que a maior quantidade de catalisador no leito catalítico foi favorável à reação de reforma. O catalisador 15% Ni/ Al_2O_3 , com VHSV de 15 $L \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$ apresentou conversões de CH_4 de 75 a 84%, CO_2 de 42 a 41% e frações molares de H_2 em torno de 29%.

Em geral as melhores conversões foram observadas nas reações conduzidas com o catalisador 15% Ni/ Al_2O_3 . Embora, o melhor resultado a 700 °C apresentou maior produção de coque.

Os resultados dos testes conduzidos durante 10 h de reação, indicaram que não ocorreu perda da atividade catalítica significativa ao longo da reação.

De um modo geral foi possível a produção de hidrogênio a partir da simulação do biogás, tornando-se uma fonte de energia renovável alternativa possibilitando também agregar valor ao biogás.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para garantir o controle efetivo da vazão é necessário a instalação no reator de controladores de fluxo, os quais irão controlar a vazão de entrada dos gases.

Realizar a quantificação da formação dos depósitos carbonáceos.

Estudar a inclusão de promotores no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para diminuição da formação de coque.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAHIFAR, M; HAGHIGHI, M; BABALUO, A. A. Syngas production via dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃–MgO nanocatalyst synthesized using ultrasound energy. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 20 p. 1845–1851, 2014.

ADHIKARI, S; FERNANDO, S. D; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, v. 33, p.1097–1100, 2008.

AL-FATESH, A. S. A.; FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E. Effects of Selected Promoters on Ni/γ-Al₂O₃ Catalyst Performance in Methane Dry Reforming. **Chinese Journal of Catalysis**, v.32, Issue 10, 2011.

AL-FATESH, A. S.; NAEEM, M. A.; FAKEEHA, N. A.; ABASAEED, A. E. Role of La₂O₃ as Promoter and Support in Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts for Dry Reforming of Methane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22(1), p. 28-37, 2014.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2858–2863, 2014.

ALONSO, D. S. J.; GÓMEZ, M. J. I.; MARTÍNEZ, M. C. R. Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 2230 - 2239, 2013.

ALMEIDA, J. C. **Catalisadores Ni/BaO-Al₂O₃ e Ni/BaO-SiO₂ para Reforma do metano com CO₂**. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

ALMEIDA, P. M. M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em perovskitas**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

ALVES, H. J; JUNIOR, C. B; NICKLEVICZ, R. R.; ARAÚJO, C. H. C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5215–5225, 2013.

ARBAG, H.; YASYERLI, S.; NASYERLI, N.; DOGU, G. Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 6, p. 2296-2304, 2010.

AVASTHIA, K. S.; REDDYB, R. N.; PATELC, S. Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process. **Procedia Engineering**, v.51. p. 423 – 429, 2013.

BEHROOZSARAND, A.; POUR, A. N. Modeling of microreactor for methane dry reforming: Comparison of Langmuire Hinshelwood kinetic and microkinetic models. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 20, p. 99-108, 2014.

BERKETIDOU, O. A.; GOULA, M. A. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts. **Catal Today**, v.195 (1) p. 93-100, 2012.

BERROCAL, G. J. P. **Desenvolvimento de catalisadores baseados em níquel e rutênio para a reforma do metano**. 132 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

BERMÚDEZ, J. M.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. A. Syngas from CO₂ reforming of coke oven gas: synergetic effect of activated carbon/Ni- γ -Al₂O₃ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 13361-13368, 2011.

BERNARDES, C. J. **Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional**. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2009.

BHUTTO, A. W.; BAZMI, A. A.; KARDAR, M. N.; YASEEN, M.; ZAHEDI, G.; KARIM, S. Developments in Hydrogen Production through Microbial Processes; Pakistan's Prospective. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, v. 2, p.190-205, 2011.

BROWN, T. L. **Química, a ciência central**. São Paulo: Prentice Hall, 2005.

CARMINATO, V. M.; ZAIAT, M. Produção de hidrogênio e metano em reatores anaeróbios de leito ordenado a partir de soro de queijo. **Anais do IV seminário do projeto temático, 31 de Julho a 1º de Agosto de 2014**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

CARRE, S. **Developpement De Reactions Modeles Pour La caracterisation De L'acido-Basicite De Catalyseurs Et D'adsorbants**. 171f. Docteur De L'universite De Poitiers Faculte Des Sciences Fondamentales Et Appliquees, 2006. Tese de Doutorado,

CARRIER, X.; MARCEAU, E.; LAMBERT, J. F.; CHE M. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 429–437, 2007.

CARVALHO, K. T. G. **Zeólitas ZSM- 12 mesoporosas- textura, cristalinidade e atividade ácida para o craqueamento de cilcoexano**. 141 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.

CHEN, L-C.; LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106 (3-4), p. 639–649, 2011.

COIMBRA-ARAÚJO; C. H.; MARIANE, L.; JÚNIOR; C. B.; FRIGO, E. P.; FRIGO; M. S.; ARAÚJO, I. R. C.; ALVES, H. J. Brazilian case study for biogas energy: Production of electric power, heat and automotive energy in condominiums of agroenergy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 826–839, 2014.

CREMONEZ, P. A.; FEIDEN, A.; ZENATTI, D. C.; CAMARGO, M. P.; NADALETI, W. C.; ROSSI, E.; ANTONELLI, J. Biodigestão anaeróbia no tratamento de resíduos lignocelulósicos. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 2, p. 21-35, 2013.

CRUZ, F. E. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção**. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

DALMASCHIO, C. J. **Modificação superficial de óxidos: Proposta de um modelo simples e sua Aplicação em sistema alumina-zircônia**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Carlos. São Paulo, 2008.

DANTAS, S. C. *et al.* Hydrogen production from oxidative reforming of methane on supported nickel catalysts: An experimental and modeling study. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 407-413, 2012.

DAVDA, R. R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and

alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56 p.171-86, 2005.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an Introduction**. 2 ed. Germany: Wiley VCH. 2011.

DOU, B.; DUPONT, V.; RICKETT, G.; BLAKEMAN, N.; WILLIAMS, P. T.; CHEN, H.; DING, Y.; GHADIRI, M. Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3540–3547, 2009.

ELTEJAEI H.; BOZORGZADEH, H. R.; TOWFIGHI, J.; OMIDKHAH, M. R.; REZAEI, M.; ZANGANEH, R. Methane dry reforming on Ni/ Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-MgAl₂O₄ and Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-g-alumina: effects of support composition and water addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p. 4107-18, 2012.

FATHYA, S.; ASSIA, K.; HAMZA, M. Influence of inoculums / substrate ratios (ISRs) on the mesophilic anaerobic digestion of slaughterhouse waste in batch mode: Process stability and biogas production. **Energy Procedia**, v. 50, p. 57–63, 2014.

FIDALGO, B.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. Á. Synergetic effect of a mixture of activated carbon + Ni/Al₂O₃ used as catalysts for the CO₂ reforming of CH₄. **Applied Catalysis A**, v. 390, p. 78-83, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FIUZA JUNIOR, R. A. **Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

FOUSKAS, A.; KOLLIA, M.; KAMBOLIS, A.; PAPADOPOULOU, C. H.; MATRALIS, H. Boron-modified Ni/Al₂O₃ catalysts for reduced carbon deposition during dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p.125–134, 2014.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7189–7196, 2009.

GARCÍA-VARGAS, M.; VALVERDE, J. L.; DÍEZ, J.; SÁNCHEZ, P.; DORADO, F. Preparation of Ni–Mg/ β -SiC catalysts for the methane tri-reforming: Effect of the order of metal impregnation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.164, p. 316–323, 2015.

GOMES, S. D.; FUESS, L. T.; PENTEADO, E. D.; ZAIAT, M. Avaliação da produção de hidrogênio em biorreator contínuo de tubos múltiplos. **Anais do IV seminário do projeto temático, 31 de Julho a 1º de Agosto de 2014**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

GONÇALVES, G.; MARTINELLI, F. Q.; COSTA, C. M. M.; JORGE, L. M. M.; SANTOS, O. A. A. Catalisadores sol-gel de Ni-SiO₂ e Ni-Al₂O₃ aplicados na reforma de metano com CO₂. **Acta Sci. Technol**, Maringá, v. 27, n. 1, p. 17-22, 2005.

HE, Z.; YANG, M.; WANG, X.; ZHAO, Z.; DUAN, A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. **Catalysis Today**, v. 194(1), p. 2–8, 2012.

IRIONDO, A.; CAMBRA, J. F.; GÜEMEZ, M. B.; BARRIO, V. L.; REQUIES, J.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M. Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 7084-7093, 2012.

ITAIPÚ BINACIONAL, **Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar da Microbacia do Rio Ajuricaba**. Disponível em: <<http://www.plataformaitaipu.org/projeto/condominio-ajuricaba>>. Acessado em 20 de setembro de 2013.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1976.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key World Energy STATISTICS**, 2014.

JABBOUR, K.; HASSAN, N. E.; DAVIDSON, A.; MASSIANI, P.; CASALE, S. Characterizations and performances of Ni/diatomite catalysts for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p.351–358, 2015.

JOINT COMISSION OF POWDER DIFFRACTION FILE SETS (JCPDS), International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA.

KARIMIPOURFARD, D.; KABIRI, S.; RAHIMPOUR, M. R. A novel integrated thermally double coupled configuration for methane steam reforming, methane oxidation and dehydrogenation of propane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.21 p.134-146, 2014.

KANG, K-M.; KIM, H-W.; SHIM, I-W.; KWAK, H-Y. Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p.1236–1243, 2011.

KARAGIANNIDIS, A. **Waste to Energy**: opportunities and challenges for developing and transition economies. 1st ed., London: Springer. 2012.

KOLBITSCH, P.; PFEIFER, C. Catalytic steam reforming of model biogas. **Fuel**, v. 87, p. 701–706, 2008.

LAU, C. S.; TSOLAKIS, A.; WYSZYNSKI, M. L. Biogas upgrade to syn-gas (H_2 -CO) via dry and oxidative reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 397-404, 2011.

LOGLI, M. A. **Desenvolvimento de metodologia da avaliação da resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica**. 244 f. São Paulo, Brasil. Tese, (Instituto de Química) Universidade de São Paulo, 2008.

LOPES, T.; GONZALEZ, E. R. Efeito dos dióxidos de enxofre e de nitrogênio no desempenho de uma célula a combustível de membrana de intercâmbio de prótons. **Química Nova**, v. 31, Nº. 3, p. 551-555, 2008.

LOPES, D. G. Uso de Biocombustíveis para Geração de H_2 : Novas Soluções Para um Novo Vetor Energético. **Hytron- Tecnologia em Hidrogênio. I Simpósio de Biocombustíveis e Energias Renováveis UFPR – Setor Palotina**, 2013.

LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Reforming of a model biogás on Ni and Rh-Ni catalysts: Effect of adding La. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 124-131, 2012.

MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ - Al_2O_3 . **Química Nova**, v. 30(2), p.339–345, 2007.

MEZALIRA, D. Z. **Preparação e caracterização de catalisadores metálico suportados para a reação de reforma do gás metano com dióxido de carbono para obtenção do gás de síntese.** 68 f. Dissertação. (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MEZALIRA, D. Z.; **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol.** 258 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MOLINA, R.; PONCELET, G.; α -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study. **Journal of Catalysis**. v. 173, p. 257–267, 1998.

MONTEIRO, M. A. F. **Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparadas pelos métodos cerâmico, combustão e Pechini.** Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32. nº 2. p. 538-542, 2009.

MOURA, J. P. de. **Estudo de casos das rotas tecnológicas para produção de biogás e da influência da composição química de dejetos de matrizes suínas na qualidade do biogás gerada por biodigestor.** 122p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco, 2012.

NAIK, S. N.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; DALAI, A. K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 578-597, 2010.

NASCIMENTO, S. F. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos Nb₂O₅ – Al₂O₃.** 153f. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

OHKUBO, T.; HIDESCHIMA, Y.; SHUDO, Y. Estimation of hydrogen output from a full-scale plant for production of hydrogen from biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 13021-13027, 2010.

OLIVEIRA, L. R. P. **Biodigestor.** In: VII Simpósio Goiano de Avicultura e II Simpósio Goiano de Suinocultura. p. 4-8 2005.

OMATA, K. *et al.* Kinetic model of K-Ni/ α -Al₂O₃ catalyst for oxidative reforming of methane determined by genetic algorithm. **Applied Catalysis A: General**, v. 425-426, p. 170-177, 2012.

OCSACHOQUE, M.; POMPEO, F.; GLORIA GONZALEZ, G. Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Today**, v. 172, p. 226– 231, 2011.

ÖZKAN, G.; GÖK, S.; ÖZKAN, G. Active carbon-supported Ni, Ni/Cu and Ni/Cu/Pd catalysed steam reforming of ethanol for the production of hydrogen. **Chemical Engineering Journal**, 171(3), 1270–1275, 2011.

RAHEMI, N.; HAGHIGHI, M.; BABALUO, A. A.; JAFARI, M. F.; ESTIFAEI, P. Plasma Assisted Synthesis and Physicochemical Characterizations of Ni-Co/Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Dry Reforming of Methane. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 33 P. 663–680, 2013.

RAHEMI, N.; HAGHIGHI, M.; BABALUO, A. A.; ALLAHYARI, S.; JAFARI, M. F. Syngas production from reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over Ni-Cu/Al₂O₃ nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 84, p. 50–59, 2014.

RATHOD, V.; BHALE, P. V. Experimental Investigation on Biogas Reforming for Syngas Production over an Alumina Based Nickel Catalyst. **Energy Procedia**, v. 54, p. 236 – 245, 2014.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1101-1107, 2009.

SERRANO-LOTINA, A.; MARTIN, A. J.; FOLGADO, M. A.; DAZA, L. Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 12342-12350, 2012.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem (IUPAC)**, v. 57, n°4, p. 603-619, 1985.

SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. Análise físico-química, exergética e econômica da reforma de biogás: produção de hidrogênio. **Revista Ciências Exatas**, v. 1, n. 1, 2009.

SOUZA, M. M. V. M. **Tecnologia do hidrogênio**. Rio de Janeiro: Synergia: FAPERJ, 2009.

SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 19-24, 2005.

SON, I. H.; LEE, S. J.; SONG, I. S.; JEON, W. S.; JUNG, I.; YUN, D. J.; JEONG, D-W.; SHIM, J-O.; JANG, W-J.; ROH, H-S. Study on coke formation over Ni/ γ -Al₂O₃, Co-Ni/ γ -Al₂O₃, and Mg-Co-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Fuel**, v. 136, p.194–200, 2014.

TOMISHIGE, K.; CHEN, Y.-G.; FUJIMOTO, K. Studies on Carbon Deposition in CO₂ Reforming of CH₄ over Nickel-Magnesia Solid Solution Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 181, p. 91-103. 1999.

VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; SCHREINER, W. H.; LISBOA-FILHO, P. N. Estudo microestrutural do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ – efeito da adição de CeO₂ na reforma do metano com dióxido de carbono. **Química Nova**, v. 26, N° 5, 648-654, 2003.

VASCONCELOS, N., **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

VICENTE, J.; MONTERO, C.; EREÑA, J.; AZKOITI, M. J.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p.12586–12596, 2014.

WALKER, E. **Estudo da viabilidade econômica na utilização de biomassa como fonte de energia renovável na produção de biogás em propriedades rurais**. 107p. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática). Universidade Regional do Noroeste do estado do Rio Grande do Sul – UNIJUÍ, Ijuí, 2009.

WANG, X.; WANG, N.; LI, M.; LI, S.; WANG, S.; MA, X. Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: A thermodynamic investigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35 p.1025-10256, 2010.

WANG, M., WANG, Z, GONG, X, GUO, Z. The intensification Technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 573–588, 2014.

XIE, S.; LAWLOR, P. G.; FROST, J. P.; HU, Z.; ZHAN, X. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. **Bioresource Tecnology**, v. 102, n. 10, p.5728-5733, 2011.

XU. Z.; LI. Y, ZHANG. J.; CHANG. L.; ZHOU. R, DUAN. Z., Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 210 p. 45–53, 2001.

YU, D.; KUROLA, J. M.; LÄHDE, K.; KYMÄLÄINEN, M.; SINKKONEN, A.; ROMANTSCHUK, M. Biogas production and methanogenic archaeal community in mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion processes. **Journal of Environmental Management**, v. 143, p. 54–60, 2014.

ZANOTELI, K.; FREITAS, J. C. C.; SILVA, P. R. N. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Química Nova**, v. 37, nº 10, p.1657-1662, 2014.